# СОДЕРЖАНИЕ

**Том 63, номер 2, серия Б, 2021**


## КАТАЛИЗ

Аценафтилен-*бис*-(ариламидные) комплексы алюминия и галлия в полимеризации лактида

*О. В. Казарина, А. Г. Морозов, И. Л. Федюшкин* 83

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Структура и свойства поли(1-триметилсилил-1-пропина), синтезированного на $NbF_5$- и $TaF_5$-содержащих каталитических системах

*А. А. Коссов, И. С. Левин, Н. А. Жиляева, Е. Г. Литвинова, В. С. Хотимский, С. М. Матсон* 89

## ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

Синтез полиамид-графт-полиоксазолинов на основе макроинициатора сульфонилхлоридного типа

*М. П. Курлыкин, М. М. Дудкина, А. В. Теньковцев* 99

## СИНТЕЗ

Синтез и метатезисная полимеризация 5-(триэтилсилоксиметил)норборнена

*Ф. А. Андреянов, Д. А. Алентьев, М. В. Бермешев* 105

## ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ

Интерполимерные комплексы звездообразных сополимеров полиоксазолина с каликсареновым ядром и линейных поликислот в растворе

*Т. Н. Некрасова, Т. Ю. Кирилэ, М. П. Курлыкин, А. В. Теньковцев, А. П. Филиппов* 112

Комплексы на основе полистиролсульфокислоты и полиэтиленоксида

*П. И. Ветошева, В. О. Бодаев, О. А. Пышкина, Е. А. Литманович, В. Г. Сергеев* 122

## ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Влияние условий синтеза на физико-химические свойства поли-2-[(2е)-1-метил-2-бутен-1-ил]анилина

*А. Н. Андриянова, Д. Э. Грибко, И. Н. Муллагалиев, Р. Б. Салихов, А. Г. Мустафин* 131

## КОМПОЗИТЫ

Синтез и свойства полимеризационно наполненных композитов на основе полипропилена и одностенных углеродных нанотрубок

*О. М. Палазник, П. М. Недорезова, В. Г. Шевченко, В. Г. Крашенинников, Т. В. Монахова, А. А. Арбузов* 138

ЭПР-исследование формирования серебросодержащих нанокомпозитов при термолизе соли полиакрилонитрила
*Н. И. Тихонов, С. С. Хуцишвили, Т. И. Вакульская, Н. П. Кузнецова, А. И. Емельянов, А. С. Поздняков* 152

## ПЕРСОНАЛИЯ

Игорь Иванович Перепечко (к 90-летию со дня рождения) 159

*ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б, 2021, том 63, № 2, с. 83–88*

**КАТАЛИЗ**

*УДК 541(49+64):546(621+681)*

# АЦЕНАФТИЛЕН-*БИС*-(АРИЛАМИДНЫЕ) КОМПЛЕКСЫ АЛЮМИНИЯ И ГАЛЛИЯ В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЛАКТИДА

**© 2021 г. О. В. Казарина[a], А. Г. Морозов[a,*], И. Л. Федюшкин[a]**

[a] *Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук*
*603950 Нижний Новгород, бокс-445, ул. Тропинина, 49, Россия*
**e-mail: morozov@iomc.ras.ru*

Поступила в редакцию 02.07.2020 г.
После доработки 05.11.2020 г.
Принята к публикации 19.11.2020 г.

Исследована каталитическая активность соединений алюминия и галлия с неинноцентным аценафтен-1,2-дииминовым лигандом dpp-bian(=1,2-*бис*-[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен) в полимеризации с раскрытием цикла лактидов молочной кислоты. Установлено, что в данном процессе гомобиметаллические соединения алюминия и галлия состава $[(dpp\text{-}bian)Mt]_2$ проявляют низкую активность и не обеспечивают контроль молекулярно-массовых характеристик образующихся полимеров. Напротив, в присутствии металлокомплекса $(dpp\text{-}bian)Ga(OCH_2CH_2NMe_2)$ полимеризация лактида протекает в контролируемом режиме и реакция имеет первый порядок по мономеру. Алюминиевый аналог моноядерного алкоксидного комплекса галлия демонстрирует отсутствие каталитической активности в полимеризации лактида.

**DOI:** 10.31857/S2308113921020054

На протяжении последних двадцати лет сохраняется устойчивый интерес к синтетическим материалам, получаемым из возобновляемого растительного сырья, как альтернативе полимерам на основе нефтепродуктов. По данным немецких аналитических компаний “European Bioplastics e.V.” и “Nova-Institut GmbH” в 2019 году в Европейском Союзе было произведено 2.1 млн тонн биопластика, причем более половины – биоразлагаемые полимеры [1]. Лидером среди полимеров выступает полилактид (**ПЛА**), объем производства которого составил около 300 тыс. тонн. Это обусловлено, прежде всего, доступностью мономера ПЛА – молочной кислоты, синтезируемой в промышленных масштабах путем ферментативного гидролиза природных сахаров, добываемых из крахмалсодержащего сырья [2]. Несмотря на то что поликонденсацией молочной кислоты удается получать даже высокомолекулярный полимер ($M_w > 10^5$) [3], наиболее удобным методом синтеза ПЛА является катализируемая металлокомплексами полимеризация с раскрытием цикла (**ПРЦ**) димера молочной кислоты – лактида [4, 5]. Данный способ позволяет контролировать молекулярную массу ПЛА, а также его микроструктуру, зависящую от энантиомерного состава мономера и стереоселективности катализатора [6]. Указанные параметры критически влияют на физико-механические свойства и скорость разложения полимера, а также обусловливают его применение в тканевой инженерии в качестве материала для создания различных имплантов [7, 8] и систем целевой доставки лекарств [9–11]. Использование координационных соединений галлия и алюминия в ПРЦ лактида вызвано не только биосовместимостью металлов [12, 13], что играет ключевую роль в дальнейшем применении полимера в медицинских целях, но и высокой каталитической активностью металлокомплексов. Так, производные алюминия и галлия с тридентатными бисамидоэфирными N,O,N-лигандами конвертируют до 100 экв. *rac*-лактида в час в среде толуола при 80°C, с образованием изотактически-обогащенного ПЛА ($P_m$ = 0.62–0.70) [14]. Демонстрируя более высокие скорость и изоселективность ($P_m$ = 0.84), бисиминофеноляты галлия [15] в расплаве за час полимеризуют до 800 экв. лактида. В свою очередь, алкилалкоксидные производные алюминия, имеющие в своем составе хиральные (1,2)-дифенилэтилен-саленовые лиганды дают ПЛА высокой степени изотактичности ($P_m$ = = 0.80–0.90) [16], в то время как алкоксид (S,S)-$[Me_2Ga(\mu\text{-}OCH(Me)CO_2Me)]_2$, полученный из (S)-метиллактата, дает гетеротактически-насыщенный полимер ($P_r$ = 0.78) [17]. В ряде работ отмечается высокая активность алкоксидов металлов 13 группы, стабилизированных *N*-гетероциклическими карбеновыми лигандами [18–22]. В частности, диметилалкоксиды галлия с коорди-

нированным 1,3-*бис*-(2,4,6-триметилфенил)имидазолин-2-илиденом активны в полимеризации *rac*-лактида в среде дихлорметана уже при –20°C, превращая за 16 ч 320 экв. мономера в изотактически-обогащенный ПЛА ($P_m$ = 0.78) [18].

Ранне [23] нами было показано, что соединения алюминия и галлия состава (dpp-bian)Mt–Mt(dpp-bian) (Mt – атом металла), содержащие неинноцентный лиганд (dpp-bian$^{2-}$ = 1,2-*бис*-[(2,6-диизопропилфенил)амидо]аценафтилен), полимеризуют ε-капролактон в растворе при комнатной температуре, причем [(dpp-bian)Al]$_2$ осуществляет данный процесс с высокой скоростью (TOF 5320 ч$^{-1}$), превосходя известные катализаторы на основе комплексов Al(III). При этом лиганд, находящийся в бисамидной форме, выступает в качестве акцептора протонов, оставаясь бидентатно связанным с металлоцентром. В соответствии с предполагаемым механизмом, рассчитанным методом DFT, это обеспечивает образование соответствующего интермедиата в процессе полимеризации капролактона. Для стабилизированных dpp-bian алкоксихлоридов титана, активных в ПРЦ *L*-лактида, отмечалось значительное влияние степени восстановленности лиганда металлокомплекса на контроль молекулярно-массовых характеристик образующегося полимера [24]. Следует отметить, что ПЛА, полученный полимеризацией лактида на аценафтиленбисамидных комплексах магния и кальция [25, 26], в экспериментах in vitro наряду с высоким уровнем клеточной пролиферации продемонстрировал отсутствие цитотоксичности по отношению к дермальным фибробластам человека [27].

Таким образом, с целью расширения спектра биосовместимых катализаторов ПРЦ циклических эфиров, используемых для получения полиэфиров биомедицинского назначения, в настоящей работе представлены данные о каталитической активности моно- и биметаллических комплексов алюминия и галлия, содержащих бисамидный лиганд dpp-bian$^{2-}$, в полимеризации *L*- и *rac*-лактида.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения [(dpp-bian)Mt]$_2$ (Mt = Al (**1**), Ga (**2**)) и (dpp-bian)Mt(OCH$_2$CH$_2$NMe$_2$) (Mt = Al (**3**), Ga (**4**)) чувствительны к кислороду и влаге воздуха, поэтому все операции, связанные с их синтезом, выделением, а также полимеризацию лактида выполняли в вакууме или в атмосфере сухого азота с использованием техники Шленка. Толуол для синтеза металлокомплексов и полимеризационных экспериментов сушили над бензофенонкетилом натрия, перегоняли в атмосфере сухого азота, хранили над молекулярными ситами (4 Å) и отбирали непосредственно перед использованием. Соединения 1 [28], 2 [29], 3 [23] и 4 [30] синтезировали по опубликованным методикам; *L*- и *rac*-лактид ("Aldrich") очищали перекристаллизацией из толуола однократной возгонкой в вакууме ($T$ = 95°C, 0.0375 мм рт.ст.). Конверсию мономера в процессе полимеризации определяли методом ЯМР на спектрометре "Bruker DPX-200", химические сдвиги приводили в шкале δ (м.д.) и соотносили с химическими сдвигами остаточных протонов хлороформа-d$_1$. ММР образцов полученного поли-*L*-лактида определяли с использованием хроматографа "Knauer Smartline" с колонками "Phenogel Phenomenex 5u" (300 × 7.8 мм) средний диаметр пор 10$^4$, 10$^5$ Å, детектор – рефрактометр. В качестве подвижной фазы применяли ТГФ, скорость потока – 2 мл/мин; $T$ = 40°C. Калибровку осуществляли с использованием полистирольных стандартов с ММ в диапазоне (2.7–2570) × 10$^3$. Значения среднечисловой ММ поли-*L*-лактида приводили с учетом поправочного коэффициента Марка–Хаувинка (0.58), применяемого вследствие разницы в гидродинамических объемах ПС и ПЛА. Масс-спектры MALDI-TOF регистрировали в положительном режиме на оборудовании Службы масс-спектрометрии Института химии университета Страсбурга, Франция. Образцы готовили с использованием растворов полимеров в CH$_2$Cl$_2$ с концентрацией 0.5 мг/100 мл. В качестве матрицы использовалась 2,5-дигидробензойная кислота.

Полимеризацию с раскрытием цикла лактида с использованием в качестве катализаторов комплексов 1, 2, 4 осуществляли следующим образом. В колбу Шленка объемом 25 мл, снабженную магнитной мешалкой, помещали 8 мл толуольного раствора лактида (10 ммоль). К содержимому колбы при интенсивном перемешивании добавляли 2 мл раствора катализатора в толуоле. Реакционную смесь перемешивали в течение 24 ч при 80°C. Конверсию мономера определяли методом спектроскопии ЯМР $^1$H, для чего аликвоту раствора (0.1 мл) помещали на воздухе в ампулу ЯМР, что обеспечивало разрушение катализатора, о чем свидетельствовало изменение цвета раствора с фиолетово-синего на желтый. Растворитель удаляли в вакууме, а сухой остаток растворяли в хлороформе-d$_1$. ПЛА выделяли из реакционной смеси, обрабатывая ее трехкратным объемом петролейного эфира. Выделенный полимер промывали на фильтре петролейным эфиром и сушили в вакууме до постоянной массы.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

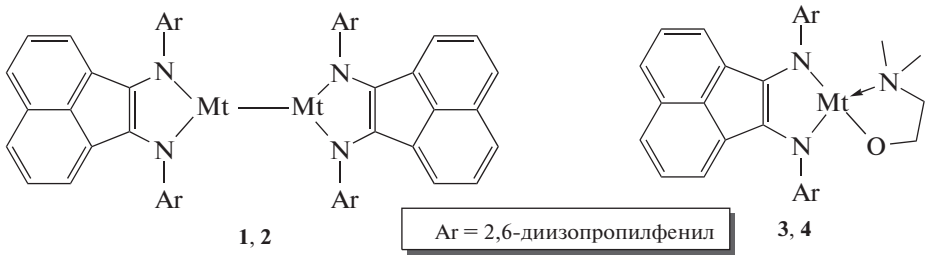
В качестве объектов исследования – катализаторов ПРЦ лактида были выбраны би-

**Таблица 1.** ПРЦ лактида на комплексах 1, 2, 4 ($[LA]_0$ = 1 моль/л, толуол, $T$ = 80°C, 24 ч)

| Эксперимент, № | Катализатор | Мономер (100 экв.) | Конверсия, % | $M_{n\ теор}$* × $10^{-3}$ | $M_{n\ корр}$ × $10^{-3}$ | *Đ* |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1 | *rac*-лактид | 53 | 7.6 | 26.8 | 1.53 |
| 2 | 1 | *L*-лактид | 36 | 5.2 | 11.4 | 1.50 |
| 3 | 2 | *rac*-лактид | 26 | 3.8 | 9.4 | 1.45 |
| 4 | 2 | *L*-лактид | 24 | 3.4 | 8.6 | 1.48 |
| 5 | 4 | *rac*-лактид | 94 | 13.5 | 10.0 | 1.29 |
| 6 | 4 | *L*-лактид | 82 | 11.8 | 12.2 | 1.18 |

*Рассчитано: $M_{n\ теор} = [LA]_0/[катализатор] \times M_{LA} \times$ конверсия.

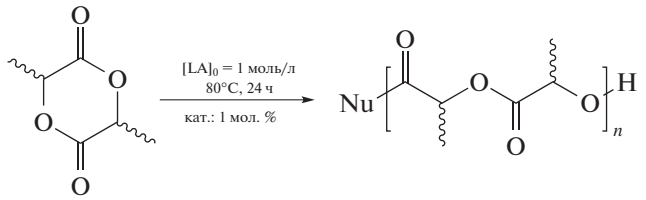
ядерные (dpp-bian)Mt–Mt(dpp-bian) (соединения 1, 2) и моноядерные комплексы (dpp-bian)Mt($OCH_2CH_2NMe_2$) (соединения 3, 4) алюминия и галлия:




**1**, **2** **3**, **4**

Соединения 1 и 2 могут быть получены прямым восстановлением нейтрального dpp-bian избытком соответствующего металла в среде толуола [28, 29], в то время как 3 и 4 образуются по обменной реакции галогенпроизводных (dpp-bian)AlCl($Et_2O$) и $[(dpp\text{-}bian)GaI]_2$ с натриевой солью 2-(диметиламино)этанола [23, 30]. Во всех рассматриваемых соединениях лиганд dpp-bian является дианионом, бидентатно координированным атомами металлов. Атомы алюминия и галлия, входящие в состав комплексов 1 и 2, формально имеют степень окисления +2, в то время как алкоксидные производные 3 и 4 образованы ионами $Al^{3+}$ и $Ga^{3+}$ соответственно.

Полимеризация *L*- и *rac*-лактида проведена в среде толуола при повышенной температуре (80°C):




*L*-/*rac*-лактид ПЛА

Оказалось, что из рассматриваемых соединений моноалюминиевое производное 3 не проявляет каталитической активности в описываемых условиях. Предположительно, четырехкоординационный центральный ион $Al^{3+}$ комплекса 3, имея меньший, чем у галлия ионный радиус (53 против 61 пм [31]), в значительно бóльшей степени экранирован лигандным окружением. В частности, объемные изопропильные группы фенильных заместителей при атомах азота dpp-bian соединения 3 препятствуют координации мономера на металлоцентр, чего не происходит в случае галлиевого аналога 4. В свою очередь, ионы металла диалюминиевого комплекса 1, вследствие своей координационной ненасыщенности, способны координировать молекулы циклического эфира, инициируя тем самым ПРЦ, как это было показано ранее [23].

Соединения 1 и 2 активны в отношении как *L*-, так и *rac*-лактида. Однако во всех случаях (табл. 1, эксп. 1–4) можно видеть образование полимера, ММ которого значительно отличается от ожидаемой, а конверсия оказывается весьма низкой. Поскольку в составе катализаторов отсутствует уходящая группа, а биядерные комплексы 1 и 2 эффективно полимеризуют ε-капролактон в присутствии инициатора (бензиловый спирт) [23], можно полагать, что в данном случае в качестве инициатора выступают примеси (вода, спирты и т.д.) типа HNu (Nu – нуклеофильный остаток), содержащиеся в лактиде в следовых количествах, что обусловливает неконтролируемое протекание процесса.

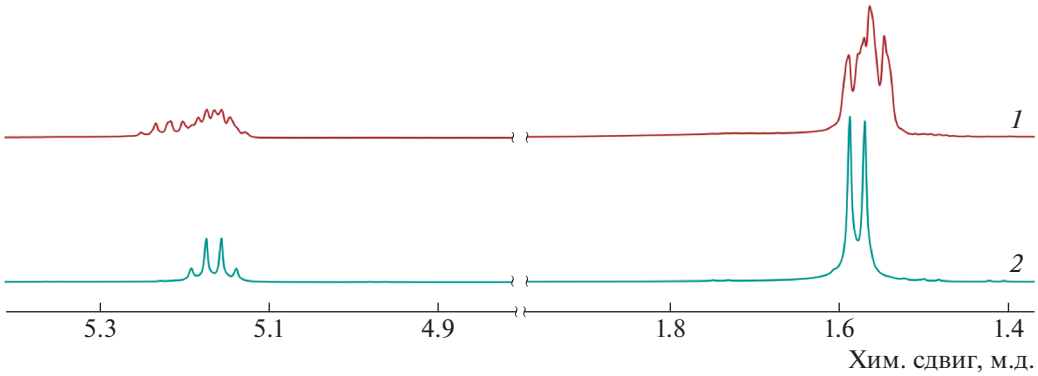



**Рис. 1.** Спектры ЯМР $^1$H (400 МГц, хлороформ-$d_1$, 298 K) образцов полимера, полученных из рацемического (*1*) и *L*-лактида (*2*).

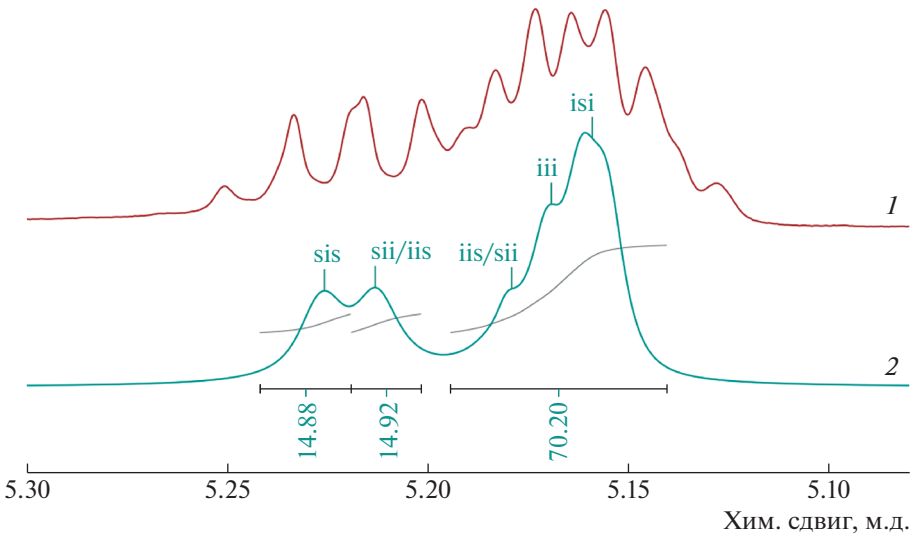



**Рис. 2.** Область метиновых протонов спектра ЯМР $^1$H (400 МГц, хлороформ-$d_1$, 298 K) поли-*D*,*L*-лактида, полученного на комплексе 4 (*1*), та же область спектра ЯМР $^1$H-{$^1$H} (*2*).

Алкоксидный комплекс галлия 4 в отличие от его алюминиевого аналога, активен в ПРЦ лактида. В присутствии соединения 4 процесс протекает с образованием полимеров, имеющих ММ, близкую к расчетной, и узкое ММР (табл. 1, эксп. 5 и 6), что свидетельствует в пользу контролируемой полимеризации. По данным ЯМР $^1$H-спектроскопии ПРЦ *L*-лактида приводит к образованию изотактического полимера (рис. 1, спектр *2*).

Интегрирование сигналов спектра ЯМР $^1$H поли-*D*,*L*-лактида, записанного с подавлением спин-спинового взаимодействия между протонами (рис. 2, спектр *2*) дает информацию о содержа-

**Таблица 2.** ПРЦ лактида ($[LA]_0$ = 1 моль/л, толуол, $T$ = 80°C) в системе 4/*L*-лактид 1/100

| Эксперимент, № | Время реакции, ч | Конверсия, % | $M_{n\ теор}$* × $10^{-3}$ | $M_{n\ корр}$ × $10^{-3}$ | Đ | ln ($[M]_0/[M]$) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 2 | 17 | 2.5 | 3.3 | 1.24 | 0.186 |
| 3 | 5 | 32 | 4.6 | 6.2 | 1.24 | 0.386 |
| 4 | 8 | 43 | 6.2 | 6.0 | 1.28 | 0.562 |
| 5 | 16 | 60 | 8.6 | 7.9 | 1.20 | 0.916 |
| 6 | 24 | 82 | 11.8 | 11.8 | 1.18 | 1.715 |
| 7 | 40 | 94 | 13.5 | 11.9 | 1.31 | 2.813 |

*Рассчитано: $M_{n\ теор} = [LA]_0/[катализатор] \times M_{LA} \times$ конверсия.

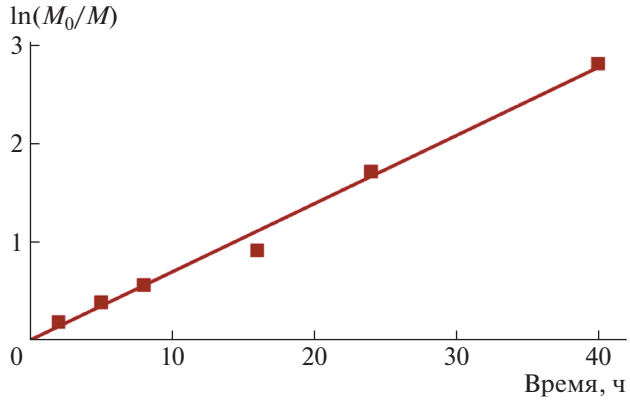



**Рис. 3.** Зависимость $\ln(M_0/M)$ от времени ПРЦ *L*-лактида на комплексе 4 (100 экв. *L*-лактида, 4, $[LA]_0 = 1$ моль/л, толуол, $T = 80°C$); $y = 0.0694x$, $R^2 = 0.9955$.

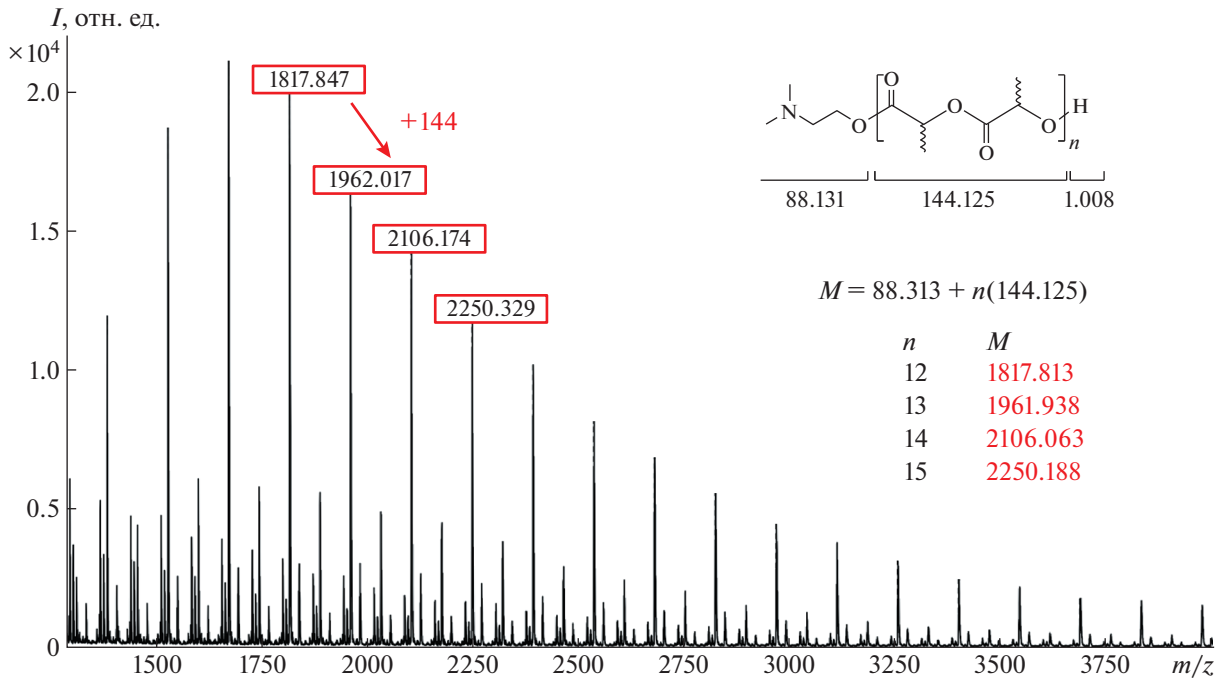



**Рис. 4.** Спектр MALDI-TOF поли-*L*-лактида, полученного на комплексе 4.

нии последовательностей стереоцентров (тетрад) в полимере. В соответствии с распределением Бернулли [32] для $[sii] = \frac{P_r P_m}{2}$ и $[sis] = \frac{P_r^2}{2}$, полимер является атактическим ($P_r \approx P_m \approx 0.55$), что свидетельствует об отсутствии стереоселективности катализатора.

Используя в качестве модельной систему 4/*L*-лактид в соотношении 1/100 (табл. 2), методом избыточных концентраций были определены кинетические параметры полимеризации. Зависимость $\ln(M_0/M)$ от времени линейна, что указывает на первый порядок реакции по мономеру (рис. 3), константа скорости равна 0.0694 $ч^{-1}$.

Следует отметить, что во всех экспериментах (табл. 2) регистрируется низкое и относительно постоянное значение полидисперсности образующегося ПЛА (рис. 4), что позволяет предполагать отсутствие побочных реакций обрыва/передачи цепи. Это подтверждается результатами MALDI-TOF масс-спектрометрии поли-*L*-лактида, согласно которым разница между соседними пиками спектра составляет 144 единицы, что соответствует массе звена лактида (рис. 4). Полученные данные в совокупности с линейной зави-

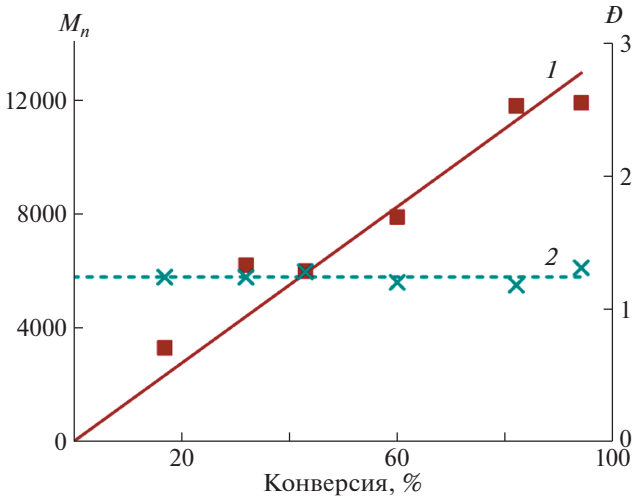



**Рис. 5.** Зависимость $M_n$ (*1*) и Đ (*2*) поли-*L*-лактида, полученного на комплексе 4, от конверсии мономера; $y = 137.65x$, $R^2 = 0.98$.

симостью ММ полимера от конверсии (рис. 5) подтверждают контролируемый характер полимеризации. В целом, анализ представленных результатов свидетельствует о протекании ПРЦ *L*-лактида на комплексе 4 по механизму координации–внедрения [33].

Авторы выражают особую благодарность Самуэлю Дагорну (Университет Страсбурга) за плодотворное сотрудничество и неоценимую помощь в проведении исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (код проекта 17-73-20356). В работе использовано научное оборудование Центра коллективного пользования “Аналитический центр ИМХ РАН” в Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук (уникальный идентификатор проекта RFMEFI62120X0040).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. https://www.european-bioplastics.org/news/publications/
2. *Starr J.N., Westhoff G.* Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry. New York: Wiley, 2014.
3. *Auras R.* Encyclopedia of Polymer Science and Technology. New York: Wiley, 2010.
4. *Kremer A.B., Mehrkhodavandi P.* // Coord. Chem. Rev. 2019. V. 380. P. 35.
5. *Lyubov D.M., Tolpygin A.O., Trifonov A.A.* // Coord. Chem. Rev. 2019. V. 392. P. 83.
6. *Sangeetha V.H., Deka H., Varghese T.O., Nayak S.K.* // Polym. Compos. 2018. V. 39. P. 81.
7. *Martina M., Hutmacher D.W.* // Polym. Int. 2007. V. 56. P. 145.
8. *da Silva D., Kaduri M., Poley M., Adir O., Krinsky N., Shainsky-Roitman J., Schroeder A.* // Chem. Eng. J. 2018. V. 340. P. 9.
9. *Mohamed F., van der Walle C.F.* // J. Pharm. Sci. 2007. V. 97. P. 71.
10. *Abbas A.O., Donovan M.D., Salem A.K.* // J. Pharm. Sci. 2008. V. 97. P. 2448.
11. *Hu X., Jing X.* // Expert. Opin. Drug Delivery. 2009. V. 6. P. 1079.
12. *Gray F., Kramer D.A., Bliss J.D.* Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. New York: Wiley, 2010.
13. *Klotz K., Weistenhöfer W., Neff F., Hartwig A., van Thriel C., Drexler H.* // Dtsch. Arztebl. Int. 2017. V. 114. P. 653.
14. *Hild F., Neehaul N., Bier F., Wirsum M., Gourlaouen C., Dagorne S.* // Organometallics. 2013. V. 32. P. 587.
15. *Ghosh S., Gowda R.R., Jagan R., Chakraborty D.* // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 10410.
16. *Maudoux N., Roisnel T., Dorcet V., Carpentier J.-F., Sarazin Y.* // Chemistry. 2014. V. 20. P. 6131.
17. *Horeglad P., Kruk P., Pecaut J.* // Organometallics. 2010. V. 29. P. 3729.
18. *Horeglad P., Szczepaniak G., Dranka M., Zachara J.* // Chem. Commun. (Camb). 2012. V. 48. P. 1171.
19. *Cybularczyk M., Dranka M., Zachara J., Horeglad P.* // Organometallics. 2016. V. 35. P. 3311.
20. *Schnee G., Bolley A., Gourlaouen C., Welter R., Dagorne S.* // J. Organomet. Chem. 2016. V. 820. P. 8.
21. *Schnee G., Bolley A., Hild F., Specklin D., Dagorne S.* // Catal. Today. 2017. V. 289. P. 204.
22. *Zaremba R., Dranka M., Trzaskowski B., Checinska L., Horeglad P.* // Organometallics. 2018. V. 37. P. 4585.
23. *Kazarina O.V., Gourlaouen C., Karmazin L., Morozov A.G., Fedushkin I.L., Dagorne S.* // Dalton. Trans. 2018. V. 47. P. 13800.
24. *Morozov A.G., Martemyanova T.V., Dodonov V.A., Kazarina O.V., Fedushkin I.L.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. V. 2019. P. 4198.
25. *Fedushkin I.L., Morozov A.G., Chudakova V.A., Fukin G.K., Cherkasov V.K.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2009. V. P. 4995.
26. *Morozov A.G., Markelova E.S., Fedyushkin I.L.* // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. P. 1044.
27. *Morozov A.G., Razborov D.A., Egiazaryan T.A., Baten’kin M.A., Aleynik D.Y., Egorikhina M.N., Rubtsova Y.P., Charikova I.N., Chesnokov S.A., Fedushkin I.L.* // J. Polym. Environ. 2020. https://doi.org/10.1007/s10924-020-01803-x
28. *Fedushkin I.L., Lukoyanov A.N., Ketkov S.Y., Hummert M., Schumann H.* // Chem. Eur. J. 2007. V. 13. P. 7050.
29. *Fedushkin I.L., Moskalev M.V., Lukoyanov A.N., Tishkina A.N., Baranov E.V., Abakumov G.A.* // Chem. Eur. J. 2012. V. 18. P. 11264.
30. *Fedushkin I.L., Kazarina O.V., Lukoyanov A.N., Skatova A.A., Bazyakina N.L., Cherkasov A.V., Palamidis E.* // Organometallics. 2015. V. 34. P. 1498.
31. *Shannon R.D.* // Acta Crystallogr. Sect. A. 1976. V. 32. P. 751.
32. *Chamberlain B.M., Cheng M., Moore D.R., Ovitt T.M., Lobkovsky E.B., Coates G.W.* // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. P. 3229.
33. *Dechy-Cabaret O., Martin-Vaca B., Bourissou D.* // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 6147.

*ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б, 2021, том 63, № 2, с. 89–98*

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

*УДК 541.64:546.885:547.345*

# СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛИ(1-ТРИМЕТИЛСИЛИЛ-1-ПРОПИНА), СИНТЕЗИРОВАННОГО НА $NbF_5$- И $TaF_5$-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

© 2021 г.
**А. А. Коссов[a], И. С. Левин[a], Н. А. Жиляева[a], Е. Г. Литвинова[a], В. С. Хотимский[a], С. М. Матсон[a,*]**

[a] *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук*
*119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия*
**e-mail: matson@ips.ac.ru*

Поступила в редакцию 18.11.2020 г.
После доработки 26.11.2020 г.
Принята к публикации 10.12.2020 г.

Осуществлена полимеризация 1-триметилсилил-1-пропина в присутствии катализаторов на основе пентафторидов Nb и Ta. С помощью метода твердотельной спектроскопии ЯМР $^{13}C$ установлено, что катализаторы на основе фторидов металлов V группы обладают выраженной *транс*-стереорегулирующей способностью и приводят к образованию полимеров, обогащенных звеньями *транс*-конфигурации по сравнению с аналогичными образцами, полученными на хлоридах и бромидах Nb и Ta, так как имеют меньший размер лиганда при активном центре растущей цепи. Высокая *транс*-стереорегулярность поли(1-триметилсилил-1-пропина) является причиной его нерастворимости в органических растворителях. Методом низкотемпературной сорбции аргона доказано, что все полученные полимеры обладают высокими значениями удельной поверхности по БЭТ (свыше 600 $м^2/г$) и объемом микропор (свыше 0.30–0.45 $см^3/г$). В сочетании с устойчивостью к органическим веществам это делает их привлекательными материалами для использования в качестве наполнителей композиционных мембран и сорбентов для сорбции газов и паров органических веществ из потоков промышленных смесей различного состава.

**DOI:** 10.31857/S2308113921020066

## ВВЕДЕНИЕ

В последние годы наблюдается значительный прогресс в создании микропористых полимерных материалов для различных применений, например для хранения различных газообразных веществ ($CO_2$, $H_2$, $CH_4$) и их выделения из газовых смесей, катализа и другого [1–7]. Необходимым условием создания устойчивой пористой организации с сетью взаимосвязанных каналов, доступных для молекул сорбирующегося газа, является высокая жесткость полимерных цепей [8–10]. Однако высокая жесткость полимеров часто сопровождается невозможностью их растворения, что необходимо, например, для приготовления мембран по растворной технологии.

Особенности строения поли(1-триметилсилил-1-пропина) (**ПТМСП**) – жесткая полимерная цепь с чередующимися двойными связями C=C, экранированная объемными заместителями, – обусловливают микропористую организацию и высокие значения удельной поверхности по БЭТ этого стеклообразного полимера [11–13]. Ранее в работах нашей лаборатории [14–16] для ПТМСП и его ближайших аналогов было показано, что свойства полимера, например способность к растворению в органических растворителях, зависят от геометрической структуры макромолекулы (соотношение *цис*-/*транс*-звеньев) и их упаковки. В свою очередь, геометрическая структура полимера зависит от каталитического комплекса полимеризации, а также, в меньшей степени, от растворителя и температуры полимеризации. Важно, что даже небольшие количественные различия в соотношении *цис*-/*транс*-звеньев могут значительно изменять избирательность полимера к растворению в органических веществах.

1,2-Дизамещенные ацетиленовые мономеры в основном полимеризуются в присутствии каталитических систем на основе пентагалогенидов Nb и Ta [17]. На сегодняшний день наиболее по-

дробно изучена полимеризация 1-триметилсилил-1-пропина и его аналогов под действием пентахлоридов и пентабромидов Nb и Ta. Для ПТМСП было показано, что использование каталитических систем на основе $TaCl_5$ и $NbCl_5$ приводит к образованию полимеров смешанной микроструктуры. При этом ПТМСП, синтезированные на каталитических системах на основе $NbCl_5$, имеют небольшое преимущество звеньев *цис*-типа (содержание *цис*-звеньев ~60%) и проявляют устойчивость к *н*-алканам $C_5$–$C_7$, в то время как ПТМСП, полученный в присутствии $TaCl_5$, демонстрирует некоторое преимущество *транс*-звеньев (содержание *цис*-звеньев ~40%), и он растворим во всех алифатических углеводородах, включая *н*-пентан [14].

В работе [16] было проведено исследование полимеризации 1-триметилсилил-1-пропина в присутствии обширного набора новых каталитических систем на основе $TaBr_5$ и $NbBr_5$. Показано, что использование систем на основе $NbBr_5$ носит выраженный *цис*-стереоспецифический характер и приводит к образованию *цис*-обогащенного ПТМСП (содержание *цис*-звеньев от 70 до ~100%), в случае же с системами на основе $TaBr_5$ происходит образование ПТМСП смешанного конфигурационного состава (содержание *цис*-звеньев ~60%). *Цис*-обогащенный ПТМСП приобретает устойчивость к алифатическим и ароматическим углеводородам, а *цис*-регулярный ПТМСП становится полностью нерастворимым ни в одном из органических растворителей.

Лишь единичные примеры полимеризации 1-триметилсилил-1-пропина в присутствии $NbF_5$ и $TaF_5$ упоминаются в литературе. Описанные ранее попытки его полимеризации в присутствии фторидов металлов V группы показали, что использование $TaF_5$ в толуоле при 80°C не приводит к образованию высокомолекулярных продуктов, что может быть связано с частичной катионной полимеризацией замещенного ацетилена под действием $TaF_5$, обладающего высокой Льюисовой кислотностью, способствующей образованию смеси линейных олигомеров [18]. $NbF_5$ в тех же условиях дает высокий (свыше 90%) выход полностью нерастворимого полимера.

В настоящей работе продолжен цикл работ по исследованию влияния каталитических систем на полимеризацию 1,2-дизамещенных ацетиленов и свойства образующихся полимеров. Общепринятым на сегодняшний день механизмом полимеризации дизамещенных ацетиленов в присутствии соединений переходных металлов считается механизм метатезиса, при котором активной частицей, инициирующей полимеризацию, является металлокарбен – циклический комплекс, содержащий связь –C–Mt– [19–22]. Раскрытие циклического интермедиата должно происходить таким образом, чтобы стерическая напряженность, возникающая при взаимодействии активного центра с заместителями при двойной связи в процессе его координации к молекуле мономера, была наименьшей. Учитывая наименьший из всех галогенов атомный радиус фтора, использование каталитических систем на основе $NbF_5$ и $TaF_5$, содержащих при активном центре лиганды малого объема, может позволить существенно изменить стереохимию процесса полимеризации и привести к созданию новых полимеров, обладающих другим *цис*-, *транс*-составом.

Приведены результаты полимеризации 1-триметилсилил-1-пропина в присутствии новых каталитических систем на основе $NbF_5$ и $TaF_5$. Также рассмотрено влияние каталитического комплекса на микроструктуру, надмолекулярную структуру и свойства полученных полимеров, среди которых растворимость и пористая организация.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономер 1-триметилсилил-1-пропина (**ТМСП**) получали взаимодействием метилацетилена с алкилмагнийбромидом при последующей обработке реакционной смеси триметилхлорсиланом по методике, описанной в работе [19]. Для полимеризации использовали мономер с чистотой 99.8%, температурой кипения $T_{кип}$ = 72–73°C и давлением $d$ = 0.753 г/см$^3$. Мономер, а также растворители циклогексан (99.8%) и толуол (99.97%) фирмы “Fisher Chemicals” перед полимеризацией трижды перегоняли над гидридом кальция в атмосфере аргона высокой чистоты. Катализаторы $NbF_5$ (99.9%) и $TaF_5$ (99.9%) фирмы “ABCR”, сокатализаторы $Ph_3Bi$ (99%), $Ph_3SiH$ (97.0%) и $Et_3SiH$ (97.0%) фирмы “Fluka”, $Ph_4Sn$ (>98.0%, “TCI”), *n*-$Bu_4Sn$ (~98%, “Fluka”) применяли без дополнительной очистки. Порошкообразные катализаторы $NbF_5$ и $TaF_5$ дозировали в запаянных стеклянных ампулах в атмосфере аргона, которые вскрывали непосредственно перед работой.

### *Полимеризация*

Типичные условия полимеризации ТМСП в присутствии каталитических систем на основе пентахлоридов и пентабромидов Nb и Ta включают в себя проведение полимеризации в инертной атмосфере аргона высокой чистоты и в стеклян-

ном запаянном реакторе [14]. Агрессивность фтора и его соединений предъявляет особые требования к проведению экспериментальных работ с участием фтор-содержащих соединений. Поэтому все процедуры синтеза с использованием каталитических систем на основе $NbF_5$ и $TaF_5$ проводили в аргоне особой чистоты марки 6.0 (об. доля аргона 99.9999%) в тефлоновых емкостях.

### *Определение растворимости образцов в органических растворителях*

Определение растворимости образцов в органических растворителях осуществляли путем погружения и выдерживания полимера известной массы в растворителе в течение 14 суток при 25°C или при нагревании с использованием обратного холодильника до температуры кипения растворителя (бензол, хлорбензол, метилэтилкетон, ацетилацетон). Подтверждением нерастворимости считали отсутствие высадившегося полимера при добавлении в осадитель (метанол) растворителя, в котором выдерживали полимер.

Твердотельные спектры ЯМР на ядрах $^{13}C$ регистрировали на спектрометре "Bruker AVANCE-II 400 WB" на частоте 100.4 МГц с использованием 4 мм H/X MAS WVT датчика. Образцы помещали в циркониевый ротор диаметром 4 мм и вращали под "магическим" углом с частотой 10 кГц. Для получения спектров без боковых линий вращения использовали импульсную последовательность TOSS-4 (вариант B) с линейным увеличением амплитуды радиочастотного поля при переносе поляризации (RAMP CP) и соответствующим фазовым циклом. Для переноса поляризации с ядер $^{1}H$ на $^{13}C$ использовали импульс с линейным снижением мощности $^{1}H$-канала от 100 до 70% и временем контакта 2 мс. Для высокоэффективной развязки от протонов во время регистрации спектра применяли последовательность SW-TPPM ($\tau$ = 8 μs, $\varphi$ = 15°). Время задержки между импульсами составляло 1.5 с, количество сканов 1024. Шкалу химических сдвигов строили относительно сигнала группы $CH_2$ твердого адамантана (38.48 м.д.), который использовали в качестве вторичного внешнего стандарта. После фурье-преобразования для всех образцов применяли уширение линий 30 Hz. Для относительного сравнения образов вычисляли относительные интегралы: интеграл 1 – от 136.6 до 138.7 м.д., интеграл 2 – от 140.3 до 142.3 м.д. Из-за перекрывания сигналов брали интегралы тех половин пиков, которые не пересекались с соседними сигналами, и далее полученные значения домножали на 2.

Дифрактограммы полимеров получали на рентгеновском дифрактометре "Rigaku Rotaflex RU-200" с вращающимся медным анодом (длина волны характеристического излучения 0.1542 нм). Полимеры прессовали в цилиндрические таблетки диаметром 1 см и толщиной 2–3 мм. Съемку вели по схеме Брэгга–Брентано, для которой характерно постоянство величины облучаемого объема образца независимо от угла дифракции, в режимах "на отражение" и на прохождение в диапазоне углов дифракции 2.5–50 градусов по 2θ. Затем дифрактограммы обрабатывали с помощью программы Fityk: после вычитания фоновой линии они представлялись в виде суммы нескольких гауссовских пиков. Положение этих пиков по формуле Вульфа–Брэгга пересчитывали в межплоскостное расстояние. По площади пиков вычисляли удельные интенсивности максимумов, по их ширине по формуле Селякова–Шеррера оценивали размеры характерных для них областей когерентного рассеяния.

Сорбцию и десорбцию аргона при 87 K исследовали на установке "Micromeritics ASAP 2020". Перед началом измерений образцы дегазировали в течение 8 ч при температуре 333 K. Полученные данные обрабатывали с использованием программного обеспечения фирмы "Micromeritics". Удельную площадь поверхности по методу БЭТ рассчитывали в интервале значений относительного давления $p/p^0$ от 0.005 до 0.4. Оценку удельного общего объема пор проводили при $p/p^0$ = = 0.99 по изотерме. Удельную площадь и объем микропор определяли в интервале значений относительного давления $p/p^0$ 0–0.35 по методу Хорвата–Кавазое.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены условия и результаты полимеризации ТМСП на чистых катализаторах $NbF_5$ и $TaF_5$ с металлоорганическими сокатализаторами в растворителях толуоле и циклогексане. Выход продуктов полимеризации составил 20–80% на каталитических системах на основе $NbF_5$ и 15–40% на каталитических системах на основе $TaF_5$. Как видно из приведенных данных, бóльший выход полимера наблюдается в растворителе с меньшей диэлектрической проницаемостью – циклогексане. Этот эффект может быть связан с частичным образованием олигомерной фракции, обусловленным вкладом катионной полимеризации ТМСП под действием кислот Льюиса – $NbF_5$ и $TaF_5$, которая облегчается в более полярных растворителях.

**Таблица 1.** Характеристики полимеров и условия полимеризации ТМСП на $NbF_5$- и $TaF_5$-содержащих каталитических системах

| Образец, № | Каталитическая система | Растворитель | Выход полимера, % |
|---|---|---|---|
| NF-1 | $NbF_5$ | толуол | 70 |
| NF-2 | | циклогексан | 50 |
| NF-3 | $NbF_5/Ph_3Bi$ | толуол | 45 |
| NF-4 | | циклогексан | 30 |
| NF-5 | $NbF_5/Ph_3SiH$ | толуол | 55 |
| NF-6 | | циклогексан | 80 |
| NF-7 | $NbF_5/Et_3SiH$ | толуол | 40 |
| NF-8 | | циклогексан | 55 |
| TF-1 | $TaF_5$ | толуол | 35 |
| TF-2 | | циклогексан | 15 |
| TF-3 | $TaF_5/Ph_3Bi$ | толуол | 0 |
| TF-4 | | циклогексан | 15 |
| TF-5 | $TaF_5/Ph_3SiH$ | толуол | 15 |
| TF-6 | | циклогексан | 25 |
| TF-7 | $TaF_5/Et_3SiH$ | толуол | 0 |
| TF-8 | | циклогексан | 40 |
| TF-9 | $TaF_5/Ph_4Sn$ | толуол | 0 |
| TF-10 | | циклогексан | 0 |
| TF-11 | $TaF_5/n\text{-}Bu_4Sn$ | толуол | 20 |
| TF-12 | | циклогексан | 0 |

Примечание. Время полимеризации 7 суток; $T = 80°C$; $[Mon]_0 = 1$ моль/л, [Mon]/[Cat] = 50, [Cat] = [Cocat] = 1.

Исследование растворимости продуктов полимеризации ТМСП, полученных на $NbF_5$- и $TaF_5$-содержащих катализаторах, в различных растворителях (*н*-алканы, циклоалканы, арены, галогеналканы, простые и сложные эфиры, кетоны, нитрилы) выявило их полную нерастворимость во всем температурном интервале вплоть до температуры кипения растворителя. Нерастворимость синтезированных образцов может быть связана с их стереорегулярным составом (соотношение *цис*-/*транс*-звеньев) и надмолекулярной организацией.

Ранее нами был разработан метод количественного определения соотношения *цис*-/*транс*-структур в 1,2-дизамещенных полиацетиленах по спектрам ЯМР $^{13}C$ растворов полимеров. Нерастворимость полученных образцов делает невозможным определение *цис*-/*транс*-состава по спектрам ЯМР $^{13}C$ их растворов. Поэтому для оценки степени стереорегулярности был использован метод твердотельной спектроскопии ЯМР $^{13}C$.

На рис. 1а–1г приведены спектры ЯМР $^{13}C$ растворов и в твердом теле растворимых образцов ПТМСП, полученных прежде на каталитических системах на основе пентабромидов Nb и Ta. Согласно разработанному ранее методу расчет количественного соотношения *цис*-/*транс*-звеньев в спектрах растворов ПТМСП осуществляется по дублетному сигналу с хим. сдвигом 135–142 м.д., имеющему наибольшее разрешение. Сопоставление твердотельного спектра (рис. 1а) и спектра раствора (рис. 1б) ПТМСП-Ta (синтезирован на

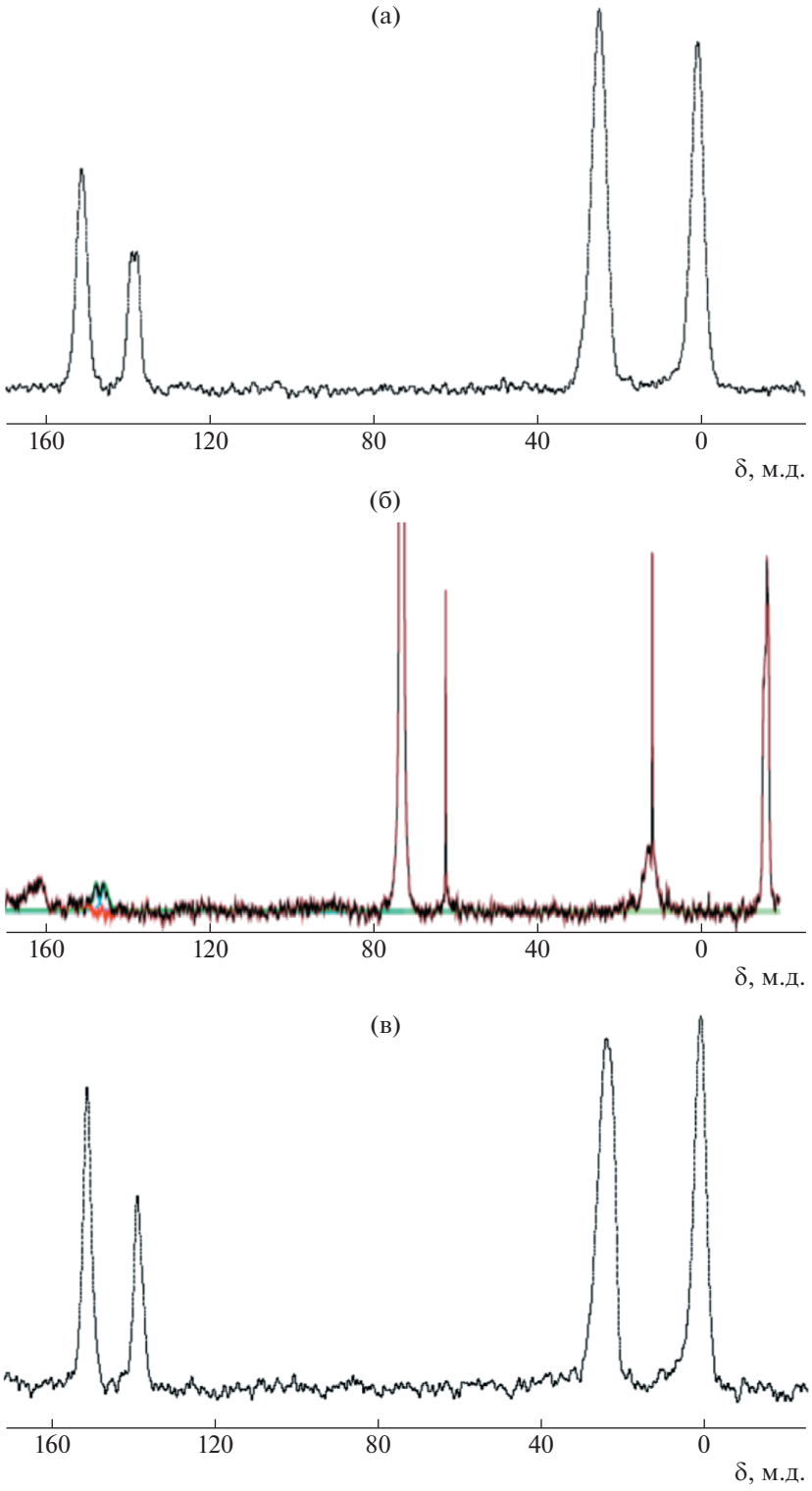



**Рис. 1.** Спектры ЯМР $^{13}C$ образцов ПТМСП, синтезированных на каталитических системах $TaBr_5/Et_3SiH$ (а, б), $NbBr_5/Et_3SiH$ (в, г) и $NbF_5/Ph_3SiH$ (д): а, в, д – твердотельный спектр; б, г – в растворе $C_6D_6$.

системе $TaBr_5/Et_3SiH$) показало, что пики сигнала с хим. сдвигом 135–142 м.д., соответствующие атомам углерода (=C–Si) при двойной связи *цис*- и *транс*-конфигурации, близки по положениям. Соотношение звеньев *цис*-/*транс*-конфигурации, рассчитанное по твердотельному спектру

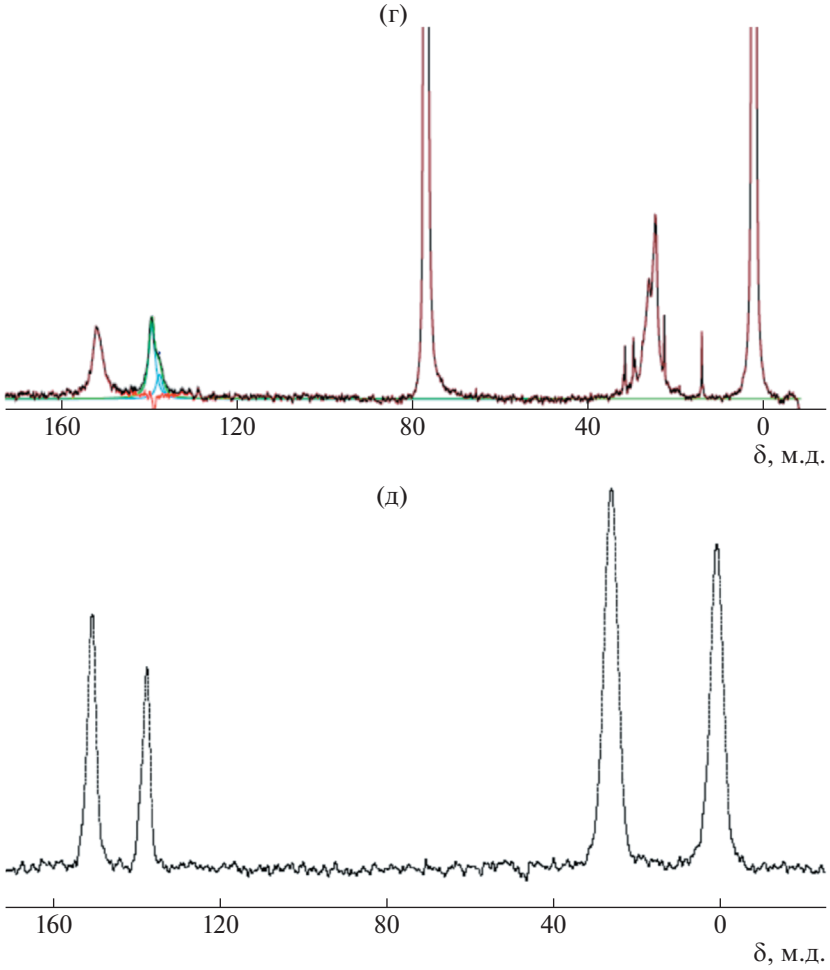
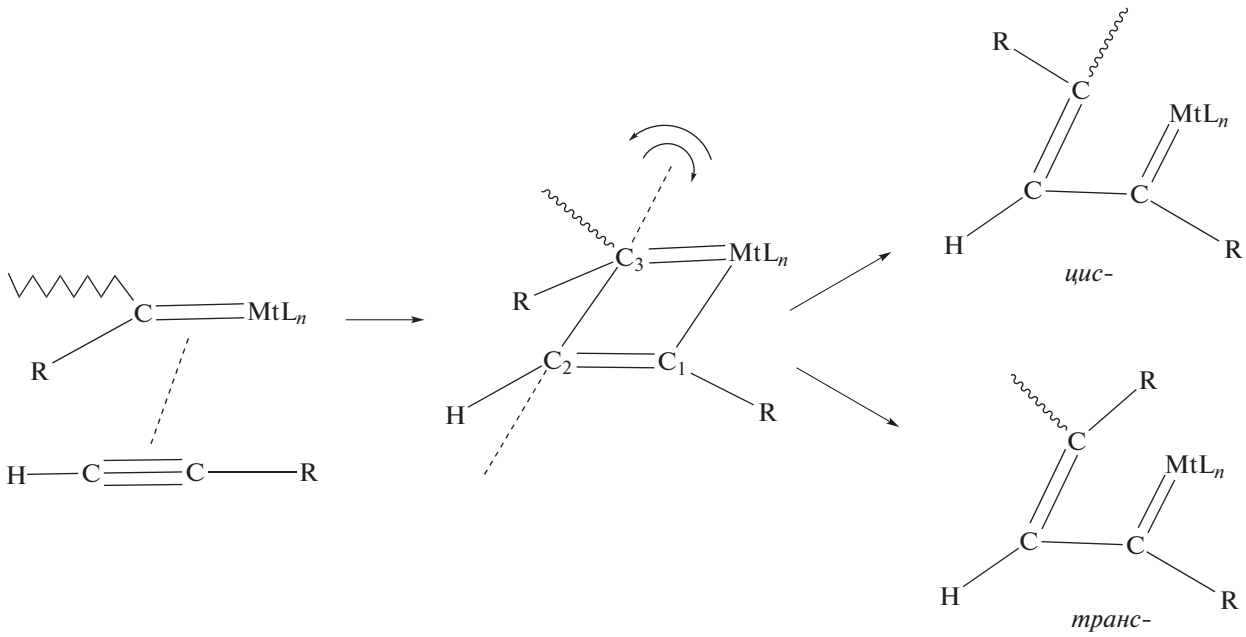



**Рис. 1.** Окончание

ЯМР $^{13}C$ и спектру раствора полимера в дейтерированном циклогексане, составило 53/47 и 50/50 соответственно. В твердотельном спектре ПТМСП-Nb, который получен на системе $NbBr_5/Et_3SiH$ (рис. 1в), проявляется нерасщепленный сигнал с хим. сдвигом 139.1 м.д., соответствующим *цис*-конфигурации. Соотношение *цис*/*транс*-звеньев, рассчитанное по твердотельному спектру ЯМР $^{13}C$ и спектру раствора (рис. 1г), составило 68/32 и 82/18 соответственно. В твердотельном спектре образца NF-5, синтезированного на каталитической системе $NbF_5/Ph_3SiH$, присутствует нерасщепленный сигнал с хим. сдвигом 137.5, соответствующий *транс*-конфигурации (рис. 1д). Согласно расчету по данному сигналу соотношение *цис*-/*транс*-звеньев составляет 29/71, т.е. полимер обогащен звеньями *транс*-типа. Таким образом, можно заключить, что использование каталитических систем на основе $NbF_5$ и $TaF_5$ способствует протеканию полимеризации ТМСП с бóльшей степенью *транс*-стереоспецифичности по сравнению с каталитическими системами на основе пентабромидов и пентахлоридов Nb и Ta.

В предыдущих работах [14, 16] было показано, что ПТМСП, полученный на каталитических системах на основе пентахлоридов Nb и Ta, имеет смешанный конфигурационный состав, а ПТМСП, синтезированный на каталитических системах на основе пентабромидов Nb и Ta, характеризуется преимущественным содержанием звеньев *цис*-типа (вплоть до *цис*-регулярного состава). Систематическая полимеризация ТМСП с использованием большого набора каталитических систем на основе пентагалогенидов Nb и Ta позволила выявить направление изменения стереоспецифичности в зависимости от катализатора. Для систем, содержащих как галогениды ниобия, так и галогениды тантала, в ряду $MtF_5$–$MtCl_5$–$MtBr_5$ (Mt = Nb, Ta) наблюдается

рост содержания *цис*-звеньев в ПТМСП. Выявленная закономерность изменения стереорегулирующей способности катализаторов может быть объяснена на основании общепринятого механизма полимеризации замещенных ацетиленов, согласно которому полимеризация протекает с участием карбена металла и металлоциклобутена:




На второй стадии происходит разрыв металлоциклобутенового интермедиата, в процессе которого связь $C_3$–$C_2$ вращается вокруг своей оси с образованием копланарной двойной связи C=C. Предполагается, что геометрическая структура определяется направлением вращения связи $C_3$–$C_2$ и вращение должно приводить к минимальному стерическому взаимодействию между координированным металлом ($MtL_n$) и заместителем при двойной связи или полимерной цепью. Возрастание *транс*-стереоселективности в ряду $MtBr_5$–$MtCl_5$–$MtF_5$, значит, может быть связано с меньшим атомным радиусом фтора и уменьшением объема активного центра ($\sim CR_1$–$CR_2$=$MtL_n$), что способствует меньшей стерической напряженности между триметилсилилпропильным заместителем и активным центром.

Исследование продуктов полимеризации ТМСП под действием катализаторов на основе $NbF_5$ и $TaF_5$ методом РСА выявило аморфноподобный характер всех полимеров (рис. 2). Видно, что значения полуширины главного рефлекса с угловым положением $\theta_{1/2} \sim 3.5°$–$3.8°$ на рентгенограммах полимеров указывают на бóльший размер областей когерентного рассеяния по сравнению с полностью аморфными полимерами, для которых характерна полуширина рефлекса в интервале $\theta_{1/2} \sim 5°$–$8°$. Кроме того, на дифрактограммах помимо основного, наиболее интенсивного рефлекса, прослеживаются дополнительные диффузные максимумы. Подобный характер дифракционных кривых свидетельствует о бóльшей степени упорядоченности надмолекулярной структуры полученных образцов ПТМСП по сравнению с типичными полимерами аморфной текстуры. Дополнительный рефлекс с угловым положением ~14.5°, наблюдающийся на дифрактограммах ПТМСП, полученных на $NbF_5$ и $TaF_5$, но отсутствующий у полимеров, синтезированных на хлоридах и бромидах Nb и Ta, по-видимому, связан не с межцепным расстоянием в полимере, а с внутримолекулярным. Эти внутримолекулярные взаимодействия могут приводить к дополнительному увеличению плотности упаковки макромолекул в *транс*-обогащенных полимерах, что может являться причиной высокой устойчивости этих полимеров по отношению к органическим растворителям различных классов.

Полная нерастворимость полученных полимеров делает невозможным изготовление на их основе сплошных мембран путем полива из раствора. Однако высокая микропористость ПТМСП в сочетании с высокой устойчивостью к органическим веществам может представлять интерес для использования этих образцов в качестве наполнителей композиционных мембран для процес-

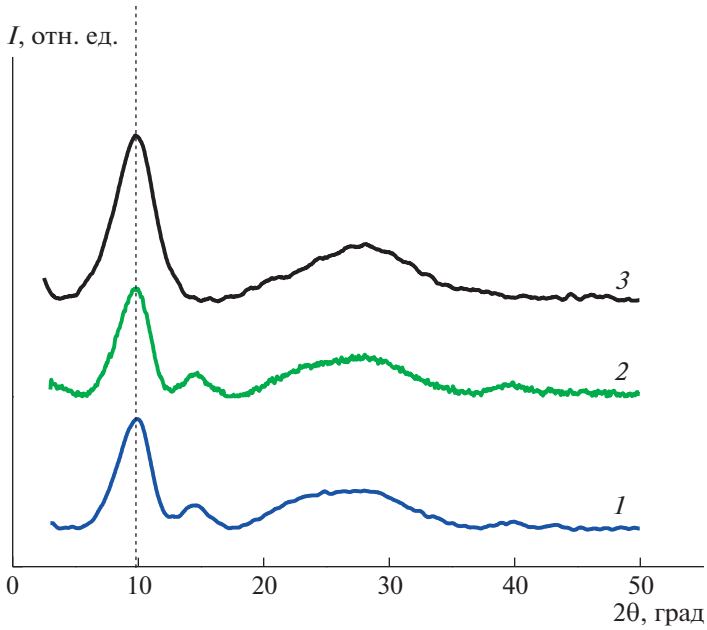



**Рис. 2.** Дифрактограммы образцов ПТМСП, полученных на каталитических системах $NbF_5/Ph_3SiH$ (*1*), $TaF_5/Et_3SiH$ (*2*) и $TaBr_5$ (*3*).

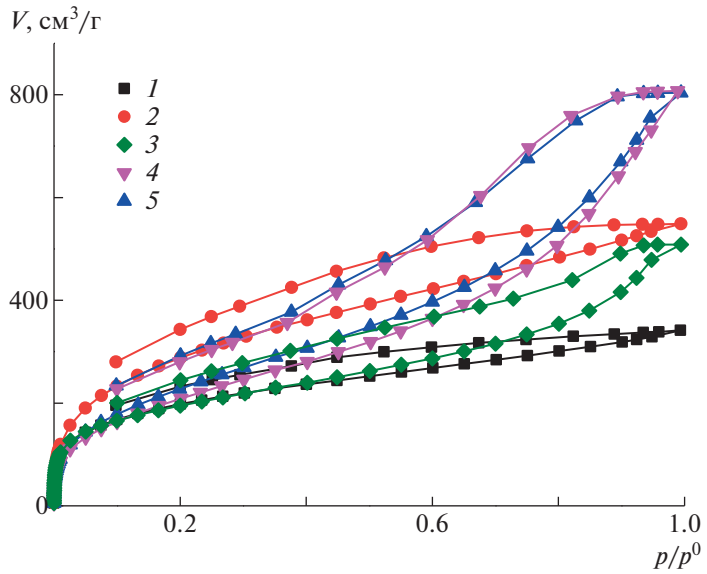



**Рис. 3.** Изотермы сорбции и десорбции аргона при 87 K в зависимости от относительного давления сорбата для образцов ПТМСП NF-5 (*1*), NF-6 (*2*), TF-1 (*3*), TF-2 (*4*) и TF-8 (*5*), полученных на каталитических системах на основе $NbF_5$ и $TaF_5$.

сов газо- и пароразделения, а также в процессах сорбции различных газообразных веществ, например диоксида углерода из потоков промышленных газовых смесей, а также органических веществ из сточных вод.

Изучение полученных образцов ПТМСП методом низкотемпературной сорбции/десорбции аргона показало наличие развитой нанопористой организации в этих образцах. Изотермы низкотемпературной сорбции аргона образцов ПТМСП, представленные на рис. 3, демонстрируют значительный уровень адсорбции при низком относительном давлении ($p/p_0 < 0.010$), что свидетельствует о наличии нанопористости в изученных

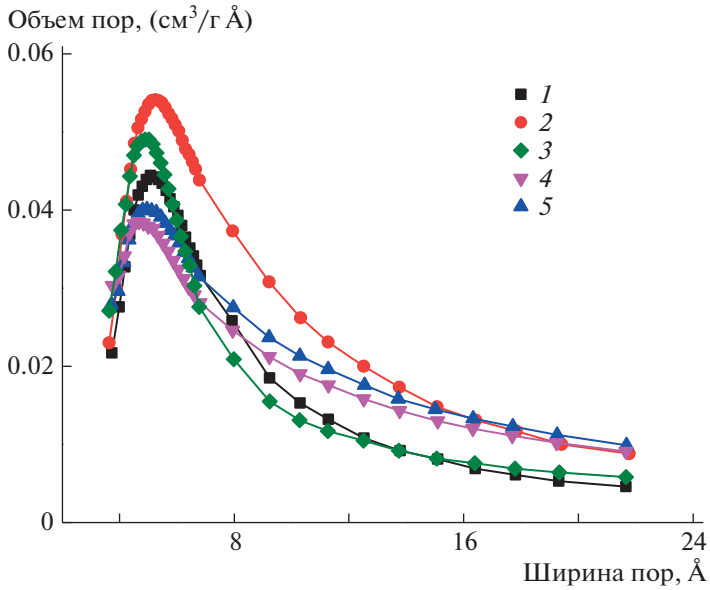



**Рис. 4.** Распределение микропор по размерам, полученное из обработки сорбционных кривых методом Хорвата–Кавазое, для образцов ПТМСП NF-5 (*1*), NF-6 (*2*), TF-1 (*3*), TF-2 (*4*) и TF-8 (*5*).

полимерах. На изотермах наблюдаются заметный рост величины сорбции аргона с ростом относительного давления и видимый гистерезис вплоть до низких его значений $p/p_0$ (<0.35), который характерен для нанопористых материалов и может быть связан с частичным набуханием полимера или необратимой сорбцией молекул внутри пор. Наличие микропор в изученных полимерах подтверждается также и кривыми распределения микропор по методу Хорвата–Кавазое (рис. 4).

Все образцы показывают высокие значения удельной поверхности – от 600 до 920 м$^2$/г (табл. 2). Доля микропор, оцененная на основании соотношения объема микропор к общему объему пор в образце ($V_м/V_о$) в данном случае составляет 0.33–0.64.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С целью установления взаимосвязи условий синтеза со структурой и свойствами полимеров 1,2-дизамещенных ацетиленов впервые систематически исследована полимеризация ТМСП на ранее не использовавшихся каталитических системах на основе $NbF_5$ и $TaF_5$, а также изучено влияние условий синтеза на степень стереорегулярности, надмолекулярную организацию и свойства полученных полимеров.

Показано, что катализаторы на основе $NbF_5$ и $TaF_5$ проявляют *транс*-стереоспецифичность и приводят к образованию полимеров, обогащенных звеньями *транс*-конфигурации. Установлено, что в ряду пентагалогенидов металлов $MtBr_5$–$MtCl_5$–$MtF_5$ возрастает *транс*-стереоспецифичность каталитических комплексов полимериза-

**Таблица 2.** Характеристики пористой структуры ПТМСП, полученных на каталитических системах на основе пентафторидов Nb и Ta

| Образец, № | $S_{уд\ БЭТ}$, м$^2$/г | Общий объем пор $V_O$, см$^3$/г | Объем микропор $V_M$, см$^3$/г | $V_M/V_O$ |
|---|---|---|---|---|
| NF-5 | 678.8 | 0.51 | 0.33 | 0.64 |
| NF-6 | 920.8 | 0.70 | 0.44 | 0.63 |
| TF-1 | 597.9 | 0.65 | 0.29 | 0.45 |
| TF-2 | 696.9 | 1.0337 | 0.338170 | 0.33 |
| TF-8 | 764.4 | 1.0291 | 0.370298 | 0.36 |

ции, что может быть связано с уменьшением объема активного центра растущей цепи ($\sim CR_1-CR_2=MtL_n$) и уменьшением стерической напряженности между триметилсилилпропильным заместителем и активным центром.

Показано, что полученные *транс*-обогащенные образцы ПТМСП характеризуются повышенной упорядоченностью упаковки макроцепей, что способствует очень высокой устойчивости к органическим растворителям различных классов. Высокие значения удельной поверхности по БЭТ и наличие микропор в полученных полимерах в сочетании с их устойчивостью к органическим растворителям делает образцы ПТМСП потенциальными материалами для применения в качестве наполнителей композиционных мембран, а также сорбентов для поглощения газов и сорбции органических веществ из потоков жидких и газовых промышленных смесей различного состава.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-13-00334).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *McKeown N.B., Budd P.M.* // Macromolecules. 2010. V. 43. P. 5163.
2. *Budd P.M., Butler A., Selbie J., Mahmood K., McKeown N.B., Ghanem B., Msayib K., Book D., Walton A.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2007. V. 9. № 15. P. 1802.
3. *McKeown N.B., Budd P.M., Book D.* // Macromol. Rapid Commun. 2007. V. 28. № 9. P. 995.
4. *Svec F., Germain J., Frechet J.M.J.* // Small. 2009. V. 5. № 10. P. 1098.
5. *McKeown N.B., Budd P.M.* // Chem. Soc. Rev. 2006. V. 35. № 8. P. 675.
6. *Du X., Sun Y.L., Tan B.E., Teng Q.F., Yao X.J., Su C.Y., Wang W.* // Chem. Commun. 2010. V. 46. № 6. P. 970.
7. *Schmidt J., Weber J., Epping J.D., Antonietti M., Thomas A.* // Adv. Mater. 2009. V. 21. № 6. P. 702.
8. *Jiang J.X., Su F., Trewin A., Wood C.D., Campbell N.L., Niu H., Dickinson C., Ganin A.Y., Rosseinsky M.J., Khimyak Y.Z., Cooper A.I.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. V. 46. № 45. P. 8574.
9. *Dawson R., Su F.B., Niu H.J., Wood C.D., Jones J.T.A., Khimyak Y.Z., Cooper A.I.* // Macromolecules. 2008. V. 41. № 5. P. 1591.
10. *Dong G., Lee Y.M.* // J. Mater. Chem. A. 2017. V. 5. № 26. P. 13294.
11. *Srinivasan R., Auvil S.R., Burban P.M.* // J. Membr. Sci. 1994. V. 86. № 1–2. P. 67.
12. *Hoffmann D., Heuchel M., Yampolskii Yu., Khotimskii V., Shantarovich V.* // Macromolecules. 2002. V. 35. № 6. P. 2129.
13. *Thomas S., Pinnau I., Du N., Guiver M.D.* // J. Membr. Sci. 2009. V. 333. № 1–2. P. 125.
14. *Khotimsky V.S., Tchirkova M.V., Litvinova E.G., Rebrov A.I., Bondarenko G.N.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2003. V. 41. № 14. P. 2133.
15. *Matson S.M., Makrushin V.P., Levin I.S., Zhilyaeva N.A., Litvinova E.G., Khotimskiy V.S.* // Polymer. 2020. V. 202. P. 122682.
16. *Matson S.M., Kossov A.A., Makrushin V.P., Levin I.S., Zhilyaeva N.A., Litvinova E.G., Khotimskiy V.S.* // Polymer Science C. 2019. V. 61. № 1. P. 76.
17. *Nagai K., Masuda T., Nakagawa T., Freeman B.D., Pinnau I.* // Prog. Polym. Sci. 2001. V. 26. № 5. P. 721.
18. *Masuda T., Isobe E., Higashimura T.* // Macromolecules. 1985. V. 18. № 5. P. 841.
19. *Литвинова Е.Г., Мелехов В.М., Петрушанская Н.В., Рощева Г.В., Федотов В.Б., Фельдблюм В.Ш., Хотимский В.С.* Пат. 1823457 Россия. 1993.
20. *Katz T.J., Lee S.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1980. V. 102. № 1. P. 422.
21. *Okano Y., Masuda T., Higashimura T.* // Polymer. 1982. V. 14. № 6. P. 477.
22. *Kunzler J.F., Percec V.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1990. V. 28. P. 1221.

*ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б, 2021, том 63, № 2, с. 99–104*

## ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

*УДК 541.64:547.78*

# СИНТЕЗ ПОЛИАМИД-ГРАФТ-ПОЛИОКСАЗОЛИНОВ НА ОСНОВЕ МАКРОИНИЦИАТОРА СУЛЬФОНИЛХЛОРИДНОГО ТИПА

**© 2021 г. М. П. Курлыкин[a], М. М. Дудкина[a], А. В. Теньковцев[a,*]**

[a] *Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук*
*Большой пр., 31, Санкт-Петербург, 199004 Россия*

**e-mail: tenkovtsev@yandex.ru*

Поступила в редакцию 03.06.2020 г.
После доработки 11.08.2020 г.
Принята к публикации 25.08.2020 г.

Предложен синтез полиамидов, содержащих латеральные сульфонилхлоридные группы. Так, представленные полимеры могут служить макроинициаторами для термочувствительных полиоксазолинов. Доказано, что полимеризация на мультисульфохлоридных инициаторах протекает в условиях отсутствия реакции необратимого обрыва и позволяет получать полимеры с относительно узким молекулярно-массовым распределением.

**DOI:** 10.31857/S2308113921010046

В течение последних лет термочувствительные водорастворимые полимеры вызывают все бóльший интерес у исследователей. Эта тенденция обусловлена широкими перспективами практического применения данных полимеров в различных областях, в частности биотехнологии при адресной доставке лекарств. Опубликованные к настоящему времени работы [1] демонстрируют повышенное внимание к стимул-чувствительным полимерам сложной архитектуры, что позволяет более тонко регулировать температуру их фазовых переходов, а также способность к комплексообразованию. Наибольшие успехи в этом направлении достигнуты в синтезе сферических молекулярных щеток и звездообразных полимеров [2], в то время как термочувствительные привитые сополимеры – цилиндрические молекулярные щетки остаются малоизученными объектами. Более того, информация о получении и изучении стимул-чувствительных привитых сополимеров, содержащих полимеризационные и поликонденсационные цепи, в литературе ограничена. Следует отметить, что такие сополимеры интересны не только с фундаментальной, но и с практической точки зрения, поскольку сочетание в одной макромолекуле сильно различающихся по химической природе компонентов позволяет контролируемо варьировать свойства полимера. Учитывая перспективы использования термочувствительных полимеров в биомедицинских приложениях, здесь особо выделяются поли-2-алкил-2-оксазолины различной природы; для этого класса полимеров доказана биосовместимость и способность (в водных растворах) претерпевать обратимые переходы клубок–глобула при физиологических значениях температуры.

Описанные в литературе методы синтеза поликонденсационно-полимеризационных щеток основаны на получении мультицентровых макроинициаторов, расстояние между инициирующими группами в которых определяется строением основной цепи поликонденсационного полимера [3–6]. При этом важно, что используемые пути синтеза привитых сополимеров уже на стадии макроиницаторов являются многостадийными процессами. Последнее ограничивает возможность их получения в количестве, необходимом для проведения комплексных исследований.

Ранее [7] был предложен новый подход к синтезу полимеризационно-поликонденсационных цилиндрических щеток с полиоксазолиновыми боковыми цепями, основанный на применении различной реакционной способности хлорангидридных и сульфохлоридных групп по отношению к гидроксильной и иминогруппам. Также показана возможность получения макроинициаторов сложноэфирного типа в мультиграммах и использования их без дополнительной очистки для полимеризации оксазолинов, в том числе в условиях однократного синтеза (процесс “one-pot”).

Настоящая работа посвящена развитию этого подхода для синтеза полиамид-графт-полиоксазолинов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза полимеров использовали 5-хлорсульфонилизофталоилхлорид, полученный по методике [8]; 2-этил-2-оксазолин и 2-изопропил-2-оксазолин [9] перегоняли над гидридом кальция в вакууме; 1,8-диамино-3,6-диокса-октан фирмы "Aldrich" сушили над молекулярными ситами 4А. Растворители абсолютировали по стандартным методикам.

Спектры ЯМР $^1$H снимали на приборе "Bruker AC-400" (400 МГц) для растворов в хлороформе. Диализ проводили с применением диализных мешков ("CellaSep", "Orange Scientific") с MWCO 3500 D. Значения молекулярных масс и дисперсности определяли на хроматографе "Shimadzu LC-20AD" с колонкой "TSKgel G5000HHR" (5 мкм, 7.8 × 300 мм, "TosohBioscience"), используя детекторы рефрактометрический и по светорассеянию. Подвижной фазой служил раствор LiBr (0.1 моль/л) в ДМФА при 60°C. В качестве стандартов использовали образцы полиэтиленоксида ("Merck").

### *Получение поли-1,8-диамино-3,6-диокса-октан-(5'-хлорсульфонил)изофталамида*

К раствору 1.48 г (0.01 моля) 1,8-диамино-3,6-диокса-октана (**I**) в 10 мл N-метилпирролидона, охлажденному до −15°C, при перемешивании в течение 15 мин добавляли 3.01 г (0.01 моля) 5-хлорсульфонилизофталоилхлорида (**II**). Через 1 ч в реакционную смесь вводили 1 мл окиси пропилена. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 12 ч, затем полиамид осаждали в эфир. Для очистки полимер непрерывно экстрагировали эфиром в аппарате Сокслета в течение 8 ч, после чего сушили до постоянной массы. Выход продукта – количественный.

Спектр ЯМР $^1$H ($CDCl_3$:$CF_3COOD$ = 3 : 2; δн, м.д.): 8.52 (2H, с Ar–H), 8.46 (2H, т Ar–H), 3.63–3.67 (12H, м, $CH_2$).

### *Полимеризация 2-этил-2-оксазолина с использованием поли-1,8-диамино- 3,6-диокса-октан-(5'-хлорсульфонил)изофталамида в качестве инициатора*

Ампулу с заданным количеством инициатора (~200 мг, содержащего ~0.5 ммоля сульфохлоридных групп), соответствующее количество 2-этил-2-оксазолина (соотношение инициатор : мономер = 1 : 50 по функциональным группам) и 3 мл сульфолана нагревали при 100°C в течение 120 ч. Далее ампулу вскрывали, добавляли 50%-ный водный этанол (1 мл) и выдерживали при комнатной температуре одни сутки. Раствор полимера подвергали диализу относительно воды еще в течение 24 ч и лиофильно сушили.

Спектр ЯМР $^1$H ($CDCl_3$; δн, м.д.): 8.8–8.6 (шм, Ar–H), 3.5 (шс, $NHCH_2CH_2$ + $CH_2$ основной цепи), 2.2–2.6 (шс, $COCH_2CH_3$), 1.89–1.35 (м, $CH_2$), 1.12 (шс, $COCH_2CH_3$).

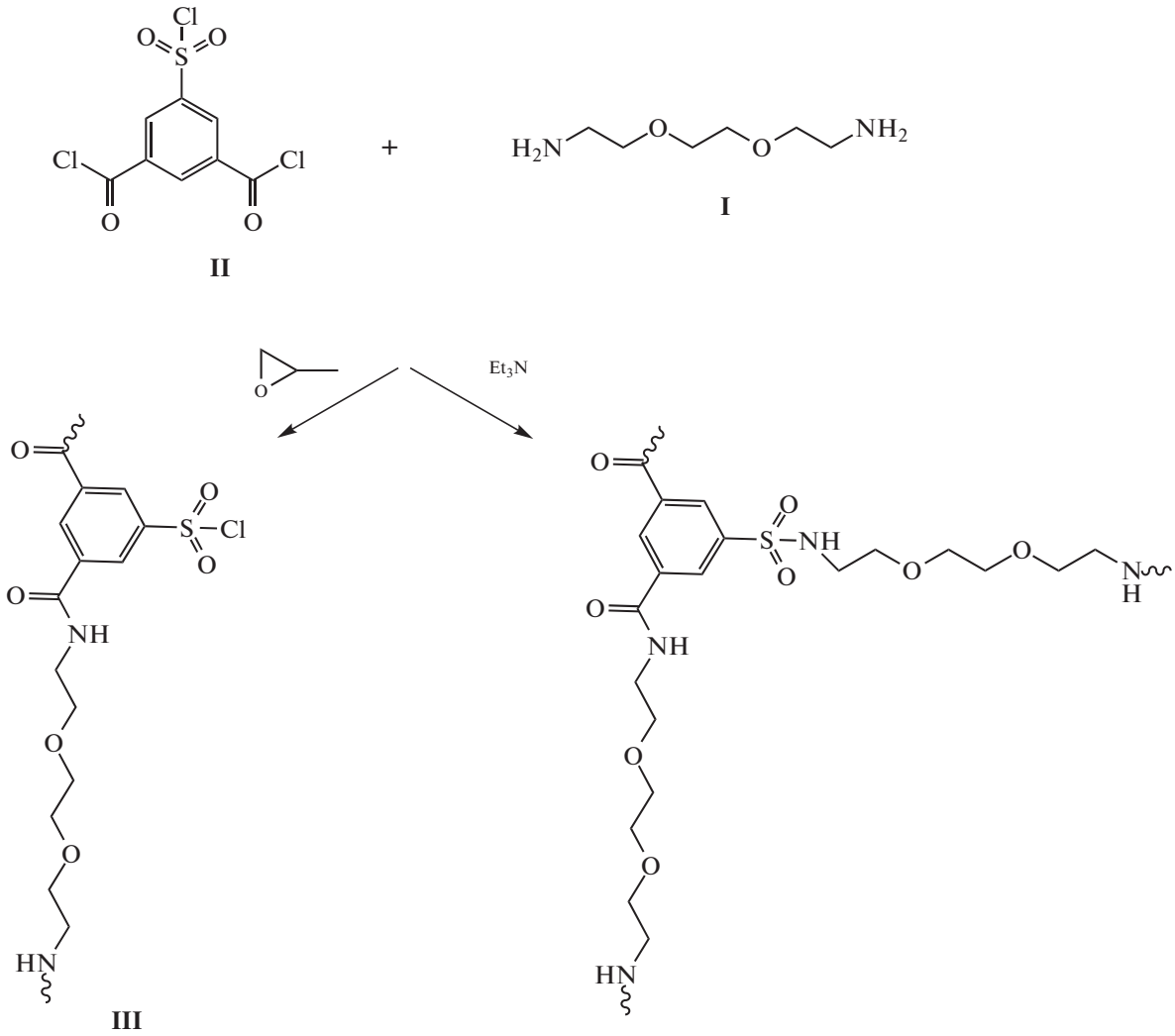
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно, реакционная способность хлорангидридной и сульфохлоридной групп по отношению к нуклеофилам, в частности гидроксильным и аминогруппам, существенно различается. Это позволяет получать сложные полиэфиры с латеральными хлорсульфонильными группами, которые были использованы для синтеза цилиндрических щеток с полиоксазолиновыми боковыми цепями [7]. С целью распространения такого подхода на полимеры с другим строением основной цепи, в данной работе осуществлен синтез аналогичных графт-сополимеров с полиоксазолиновыми боковыми цепями и основной цепью амидного типа.

Как известно [10], при реакции 3-хлорсульфонилбензоилхлорида с аминами в условиях акцепторно-каталитической этерификации, при использовании в качестве акцептора пиридина или триэтиламина, селективно образуются амиды при сохранении сульфохлоридной группы. Однако оказалось, что применение данной методики для синтеза полиамидов, например получение полиамидов из 5-хлорсульфонилизофталоилхлорида и 1,8-диамино-3,6-диокса-октан, приводит к сшитым продуктам.

Этерификация хлорангидридных и сульфонилхлоридных групп в присутствии третичных аминов проходит через образование ациламмониевых производных, обеспечивая более низкие барьеры активации реакции нуклеофильного присоединения по связям C=O и S=O – первой стадии реакции хлорангидридов и сульфонилхлоридов с аминами и спиртами [11] и, очевидно, в значительной степени нивелируя реакционную способность указанных функциональных групп.

Учитывая хорошо известный факт существенного различия в реакционной способности сульфонилхлоридной и хлорангидридной групп в условиях некаталитической этерификации [12], для синтеза полиамида была применена некаталитическая поликонденсация с использованием в качестве акцептора хлористого водорода окиси пропилена [13].

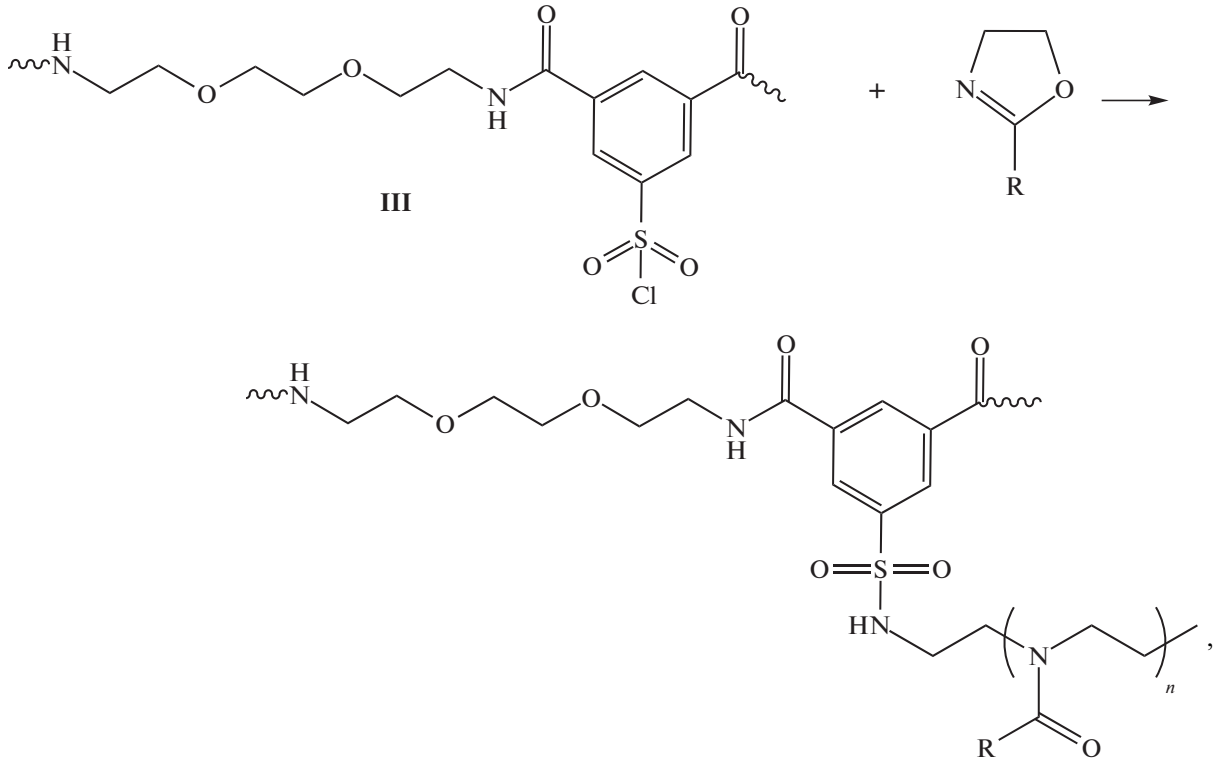



Было установлено, что при реакции эквимолекулярного количества I и II в растворе N-метилпирролидона в присутствии метилоксирана образуется соответствующий полиамид с $M = 10 \times 10^3$ и дисперсностью $Đ = 2.2$, что является характерным для безакцепторных поликонденсационных процессов.

Полученный полиамид нерастворим в хлорированных углеводородах, нитросоединениях и нитрилах – типичных растворителях для проведения полимеризации оксазолинов. Известно [14], что дизамещенные амиды, например ДМФА – типичные растворители для полиамидов, могут быть задействованы как растворители и для синтеза полиоксазолинов. Однако наличие в составе макроинициатора групп NHCO, т.е. относительно кислых амидных протонов, теоретически может приводить к обрыву цепи при катионной полимеризации оксазолинов. С целью доказать или опровергнуть это предположение, была осуществлена модельная полимеризация 2-этил-2-оксазолина в ацетонитриле с добавлением 10 мас. % *N*-этилбензамида при использовании тозилхлорида в качестве инициатора. В параллельных экспериментах показано, что монозамещенные бензамиды не влияют на скорость и молекулярно-массовые характеристики образующихся полиоксазолинов. Вместе с тем, полимеризация 2-этил-2-оксазолина в N-метилпирролидоне с применением в качестве инициатора тозилхлорида не приводит к образованию полиоксазолина, что, очевидно, связано с конкурентной реакцией сульфонилхлорида и N-метилпирролидона, аналогично известной реакции сульфонилхлоридов с ДМФА [15]. Кажущееся противоречие – отсутствие эффекта при добавлении моноалкиламида и ингибирование реакции при использовании диалкиламида – по всей видимости, может быть объяснено влиянием концентрационных эффектов на кинетику конкурирующих реакций сульфонилхлорида с амидами и оксазолинами. В случае наличия в реакционной смеси небольшого количества амида предпочтительным является быстрое взаимодействие сульфохлорида и оксазолина, в то время как при наличии большого избытка диалкиламида преобладающим становится взаимодействие

сульфонилхлорида с этим компонентом. В последнем случае инициирование не происходит.

Анализ возможности использования ряда растворителей для проведения прививочной полимеризации оксазолинов на макроинициаторе (**III**) показал, что реакция наиболее эффективно протекает в растворе сульфолана при температуре 90–110°C:




где R = $C_2H_5$ (IV), $CH(CH_3)_2$ (V).

Как следует из данных ГПХ, полученные полимеры отличаются достаточно узкими мономодальными распределениями (рис. 1) и имеют $M_w = 1.82 \times 10^5$ (**IV**) и $M_w = 1.45 \times 10^5$ (**V**) при $Đ = 2.5$ для обоих полимеров.

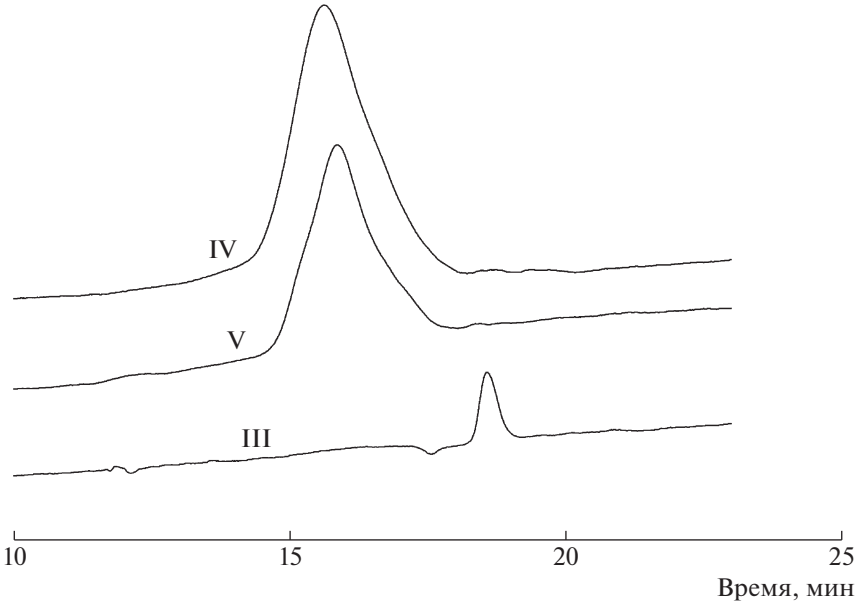



**Рис. 1.** Хроматограммы макроинициатора III, а также полимеров IV и V.

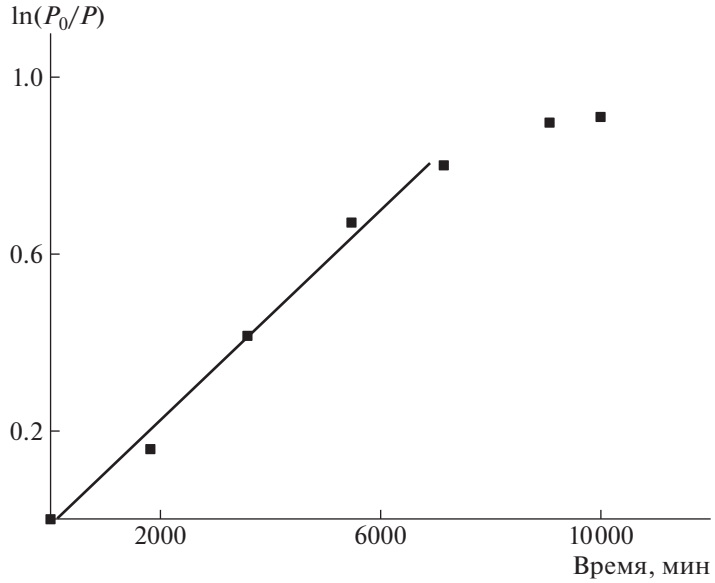



**Рис. 2.** Зависимость логарифма обратной конверсии 2-этил-2-оксазолина от времени полимеризации на макроинициаторе III.

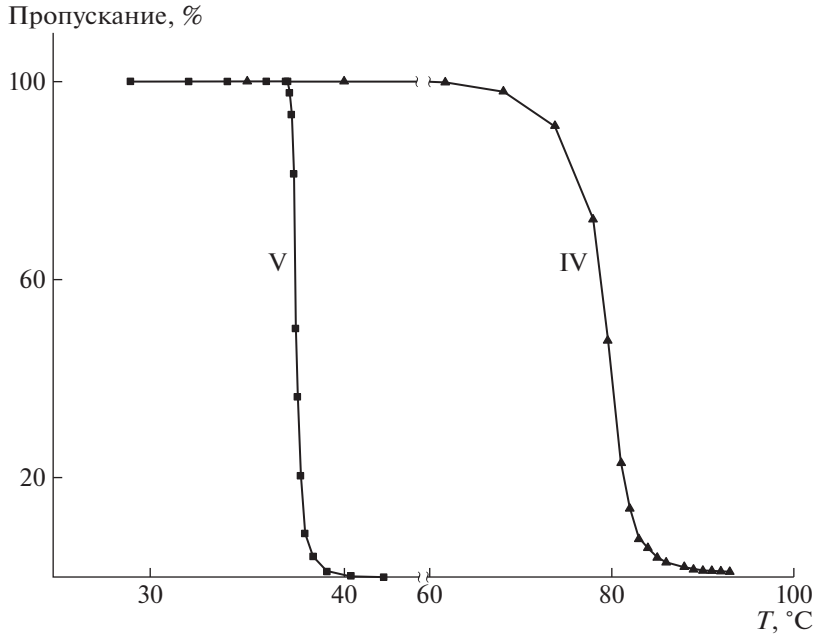



**Рис. 3.** Температурная зависимость пропускания 2%-ных водных растворов IV и V.

Мономодальность распределения и наличие в спектре ЯМР характерных сигналов как остатка 5-сульфоизофталевой кислоты, так и полиоксазолиновых фрагментов, свидетельствует о полиамид-графт-полиоксазолиновой структуре представленных сополимеров.

Известно, что сульфонилгалогениды способны инициировать полимеризацию 2-алкил-2-оксазолинов, которая может протекать по механизму “живых” цепей или по механизму “обрыв-реинициирование” [16]. При этом критерием контролируемости процесса полимеризации будет постоянство концентрации активных центров роста при отсутствии необратимого обрыва цепей [17]. Анализ кинетических данных полимеризации 2-этил-2-оксазолина на макроинициаторе показывает, что в описываемом случае рост привитых цепей происходит в режиме “живой” полимеризации до значительных показателей конверсии (рис. 2).

Водные растворы синтезированных полиамид-графт-поли-2-алкил- 2-оксазолинов при повышении температуры претерпевают переход клубок–глобула, сопровождающийся потерей растворимости полимера (рис. 3). Как видно, за-

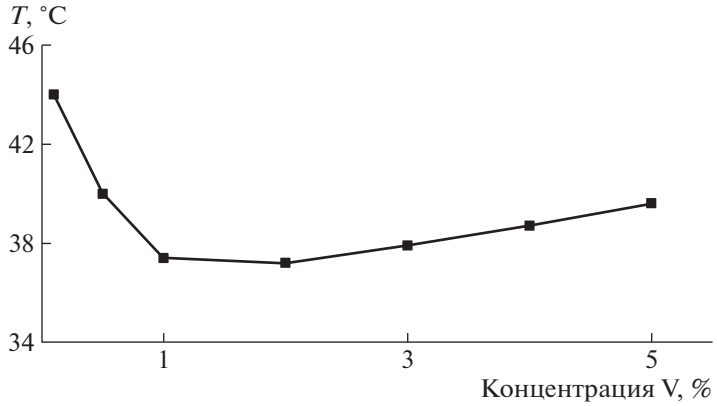



**Рис. 4.** Часть фазовой диаграммы водного раствора V.

висимость температуры фазового перехода от концентрации выражена слабо, однако в случае полимера с олиго-2-изопропил-2-оксазолиновыми боковыми фрагментами в широком диапазоне концентрации (0.5–5.0%) такая зависимость проявляется в области “физиологических” значений температуры (рис. 4).

Возможность получения аналогичных полимеров с использованием диаминов другой структуры (алифатических, ароматических), а также влияние строения основной цепи на термочувствительность графт-сополимеров – предмет дальнейших исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Правительства Российской Федерации для государственной поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих ученых (договор № 14.W03.31.0022).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Qiu N., Li Y., Wang H., Duan Q., Kakuchi T.* // RSC Advances. 2016. V. 6. P. 47912.
2. *Ren J.M., McKenzie T.G., Fu Q., Wong E.H.H.* // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 12. P. 6743.
3. *Bao H., Li L., Huat Gang L.* // Macromolecules. 2010. V. 43. P. 5679.
4. *Kurlykin M., Bursian A., Filippov A., Dudkina M., Tenkovtsev A.* // Macromol. Symp. 2017. V. 375. P. 1600162.
5. *Ivanov I.V., Meleshko T.K., Kahina A.V., Yakimansky A.V.* // Russ. Chem. Rev. 2019. V. 88. № 12. P. 1248.
6. *Ates S., Tatar-Guner P., Yagci Y., Demirel A.L.* // Des. Mon. Polym. 2013. V. 16. № 2. P. 137.
7. *Razina A.B., Ten'kovtsev A.V.* // Polymer Science B. 2019. V. 61. № 5. P. 589.
8. *Navarro R., Perrino M., Gómez M., Reinecke H.* // Macromolecules. 2010. V. 43. P. 2377.
9. *Witte H., Seeliger W.* // Lieb. Ann. 1974. № 6. P. 996.
10. *Tarasov A.V., Moskvichev Yu.A., Timoshenko G.N., Frolova O.B., Kozlova O.S.* // Russ. J. Org. Chem. 2000. V. 36. № 1. P. 69.
11. *Carey F.A., Sundberg R.J.* // Advanced Organic Chemistry. Part A: Structure and Mechanisms. New York: Plenum Press, 2007.
12. Comprehensive Organic Chemistry: the Synthesis and Reactions of Organic Compounds. Sulphur, Selenium, Silicon, Boron, Organometallic Compounds / Eds by D. Barton, D.N. Jones, W.D. Ollis. New York: Pergamon Press, 1979. V. 3.
13. *Liou G., Maruyama M., Kakimoto M.-A., Imai Y.* // J. Polym. Sci. A. 1998. V. 36. P. 2029.
14. *Kagiya T., Matsuda T., Hirata R.* // J. Macromol. Sci. A. 1972. V. 6. № 3. P. 451
15. *Hall H.K. jr.* // J. Am. Chem. Soc. 1956. V. 78. № 5. P. 2717.
16. *Fijten M.W.M., Hoogenboom R., Schubert U.S.* // J. Polym. Sci. A. 2008. V. 46. P. 4804.
17. *Glassner M., Vergaelen M., Hoogenboom R.* // Polym. Int. 2018. V. 67. P. 32.

*ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б, 2021, том 63, № 2, с. 105–111*

## СИНТЕЗ

*УДК 541.64:547.245*

# СИНТЕЗ И МЕТАТЕЗИСНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 5-(ТРИЭТИЛСИЛОКСИМЕТИЛ)НОРБОРНЕНА

**© 2021 г. Ф. А. Андреянов[a], Д. А. Алентьев[a,b,*], М. В. Бермешев[a]**

[a] *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук 119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия*

[b] *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева 125047 Москва, Миусская пл., 9, Россия*

**e-mail: d.alentiev@ips.ac.ru*

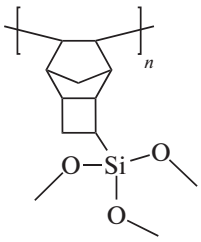
Поступила в редакцию 14.08.2020 г.
После доработки 26.08.2020 г.
Принята к публикации 01.09.2020 г.

На примере синтеза 5-(триэтилсилоксиметил)норборнена предложен простой одностадийный подход к синтезу кремнийзамещенных норборненов, основанный на реакции (5-норборнен-2-ил)метанола с гидросиланами. Изучена метатезисная полимеризация синтезированного мономера. Полученный в результате полимер является высокомолекулярным, растворимым, некристаллическим, высокоэластическим и термически стабильным.

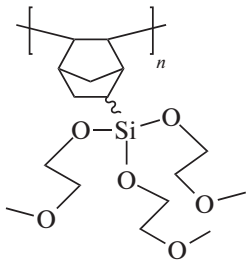
**DOI:** 10.31857/S2308113921020029

## ВВЕДЕНИЕ

Кремнийзамещенные полинорборнены представляют большой интерес как потенциальные материалы для газоразделительных мембран. Так, в последнее десятилетие был получен ряд высокопроницаемых полинорборненов, содержащих в боковой цепи триметилсилильные группы [1]. В недавних работах было показано, что наличие фрагментов Si–O–C в боковой цепи полинорборненов способствует сочетанию умеренного уровня газопроницаемости, высокой селективности разделения α газов $CO_2/N_2$, стабильности газотранспортных свойств во времени [2–6]:



$P(CO_2)$ = 190 Баррер
$\alpha(CO_2/N_2)$ = 39



$P(CO_2)$ = 755 Баррер
$\alpha(CO_2/N_2)$ = 19

Несмотря на привлекательные свойства упомянутых выше полимеров, исходные мономеры для их получения трудоемки в синтезе. Например, синтез замещенных политрициклононенов является многостадийным и требует наличие коммерчески недоступного квадрициклана [7]. Реакция Дильса–Альдера, применяемая для синтеза замещенных норборненов, протекает с невысоким выходом и приводит к смеси экзо- и эндоизомеров. Исходя из сказанного, требуется развитие новых, более простых подходов к синтезу кремнийзамещенных мономеров норборненового ряда. Одним из таких подходов является реакция (5-норборнен-2-ил)метанола с гидросиланами, приводящая к образованию его силиловых эфиров [8]. Этот подход обладает несколькими важными преимуществами. Во-первых, исходный (5-норборнен-2-ил)метанол коммерчески доступен. Во-вторых, использование гидросиланов различной природы может позволить в одну стадию получить широкий круг кремнийсодержащих мономеров норборненового ряда. В-третьих, вне зависимости от природы кремнийорганической группы, получаемые мономеры содержат фрагмент Si–O–C, способствующий интересным газотранспортным свойствам. В настоящей работе указанный подход применен для синтеза 5-(триэтилсилоксиметил) норборнена (**NBMeOSiEt$_3$**) и исследована его метатезисная полимеризация.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Материалы и методы*

Хлористый метилен кипятили над $CaH_2$ 5 ч и перегоняли в аргоне. Толуол кипятили над натрием 4 ч и перегоняли в аргоне. Триэтилсилан и

(5-норборнен-2-ил) метанол (“Aldrich”) сушили над $CaH_2$ и перегоняли в аргоне. Сухой этанол, тетрагидрофуран, *трис*-(пентафторфенил)боран, катализатор Граббса первого поколения, винилэтиловый эфир, 2,2'-метилен-*бис*-(6-*трет*-бутил-4-метилфенол) (“Aldrich”) использовали без дополнительной очистки.

Метатезисную полимеризацию проводили в атмосфере аргона в главбоксе “MBraun”.

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре “Avance 600” (“Bruker”, США), на рабочих частотах 600, 150 и 119 МГц соответственно для спектров ЯМР $^1$H, ЯМР $^{13}$C и ЯМР $^{29}$Si. Растворители – $CDCl_3$ и $C_6D_6$. Сигналы в спектрах ЯМР $^1$H относили по остаточным протонам в $CDCl_3$ (7.24 м.д.), в спектрах ЯМР $^{13}$C – по центральному пику $CDCl_3$ (77.00 м.д.) и $C_6D_6$ (128.39 м.д.), в спектрах ЯМР $^{29}$Si – по внутренним настройкам спектрометра, соответствующим тетраметилсилану (0 м.д.).

Хромато-масс-спектрометрический анализ осуществляли с использованием газо-хромато-масс-спектрометра “Finnigan MAT 95 XL”, энергия ионизации 70 эВ, диапазон масс 20–800, разрешение 1000, температура источника 200°C, скорость сканирования 1 с/декада масс, хроматограф HP 6890+, капиллярная колонка 30 м × 0.25 мм с фазой DB-5 (ПДМС, содержащий 5% фенильных групп), газ-носитель – гелий (деление потока 1:30), программирование температуры: скорость подъема температуры 5 град/мин от 30 до 120°C, 10 град/мин до 270°C и выдержка при 270°C в течение 10 мин.

Молекулярную массу оценивали методом ГПХ на хроматографе “Agilent 1260 Infinity II” (“Agilent”, США) с тройным детектированием (светорассеяние, рефрактометрия, вискозиметрия). Колонки: PLgel 10 μm MiniMIX-B, размер 250 мм × 4.6 мм (3 колонки последовательно). Растворитель – ТГФ, объем пробы 50 мкл, концентрация полимера в пробе 1 мг/мл. Калибровку проводили по ПС-стандартам, $M = (1 \times 10^3)–(9 \times 10^6)$. Молекулярно-массовые характеристики рассчитывали по калибровочной зависимости, которая была линейной в диапазоне $(1 \times 10^3)–(9 \times 10^6)$.

Калориметрические измерения выполняли на дифференциальном сканирующем калориметре “TA-4000” (“Mettler Toledo”, США) с ячейкой DSC-30 при скорости нагревания 20 град/мин в атмосфере аргона. Термогравиметрический анализ проводили на синхронном термоанализаторе “TGA/DSC 1” (“Mettler Toledo”) в атмосфере аргона и на воздухе при скорости нагревания 10 град/мин в диапазоне температур 30–1000°C.

Рентгенофазовый анализ выполняли с использованием детектора ASX (“Bruker”, США) и Cu$K_\alpha$-излучения (длина волны $\lambda = 1.54$ Å).

Плотность полимера определяли на пикнометре “Ultrapyc 1200e”. Рабочий газ – гелий, объем измерительной ячейки 1.8 см$^3$.

### *Синтез мономера NBMeOSiEt$_3$*

В предварительно завакуумированную и заполненную аргоном колбу в токе аргона помещали (5-норборнен-2-ил)метанол (10.0 г, $8.05 \times 10^{-2}$ моль, 1 эквивалент), триэтилсилан (18.6 г, 0.160 моля, 2.0 эквивалента). Затем в колбу добавляли раствор $B(C_6F_5)_3$ (0.173 г, $3.38 \times 10^{-4}$ моль, 0.04 эквивалента) в абсолютном $CH_2Cl_2$ (25 мл) и перемешивали реакционную смесь в атмосфере аргона при комнатной температуре в течение 24 ч. Затем из реакционной смеси в вакууме (1 мм рт.ст.) при комнатной температуре отгоняли легколетучие фракции. Остаток переконденсировали в вакууме (0.1 мм рт.ст.). Выход 17.4 г (90%). Соотношение изомеров: 89% эндо-изомера, 11% экзо-изомера.

ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, δ, м.д.): 6.14–6.00 (м., 1.2H, C(2, 3)$\underline{H}$), 5.97–5.87 (м., 0.8H, C(2, 3)$\underline{H}$), 3.72–3.65 (м., 0.2H, C$\underline{H}_2$–O), 3.50–3.42 (м., 0.2H, C$\underline{H}_2$–O), 3.39–3.30 (м., 0.8H, C$\underline{H}_2$–O), 3.20–3.08 (м., 0.8H, C$\underline{H}_2$–O), 2.96–2.86 (м., 0.8H, C(1, 4)$\underline{H}$), 2.81–2.69 (м., 1.2H, C(1, 4)$\underline{H}$), 2.30–2.20 (м., 0.8H), 1.82–1.71 (м., 1H), 1.62–1.54 (м., 0.2H), 1.46–1.36 (м., 1H), 1.28–1.16 (м., 1H), 1.03–0.87 (м., 9H, Si–CH$_2$–C$\underline{H}_3$), 0.66–0.49 (м., 6H, Si–C$\underline{H}_2$–CH$_3$) 0.44 (м., 1H, C(6)$\underline{H}_{эндо}$).

ЯМР $^{13}$C (эндо-изомер NBMeOSiEt$_3$, $CDCl_3$, δ, м.д.): 137.12 (C(2, 3)), 132.48 (C(2, 3)), 66.30 ($\underline{C}$H$_2$–O), 49.40, 43.67, 42.21, 41.67, 28.82, 6.79 (Si–CH$_2$–$\underline{C}$H$_3$), 4.40 (Si–$\underline{C}$H$_2$–CH$_3$).

ЯМР $^{13}$C (экзо-изомер NBMeOSiEt$_3$, $CDCl_3$, δ, м.д.): 136.76 (C(2, 3)), 136.69 (C(2, 3)), 67.25 ($\underline{C}$H$_2$–O), 44.80, 43.35, 41.70, 41.58, 29.39, 6.46 (Si–CH$_2$–$\underline{C}$H$_3$), 4.50 (Si–$\underline{C}$H$_2$–CH$_3$).

ЯМР $^{29}$Si (эндо-изомер NBMeOSiEt$_3$, $CDCl_3$, δ, м.д.): 17.90.

Масс-спектр (ионизация электронным ударом, экзо/эндо-изомер): 238 ($M^+$, 2%/8%), 209 ($NBCH_2OSiEt_2^+$, 13%/17%), 181 ($NBCH_2OSiEt^+$, 4%/32%), 115 ($SiEt_3^+$, 80%/55%), 103 ($OSiHEt_2^+$, 79%/100%), 87 ($SiHEt_2^+$, 51%/45%), 66 ($CPD^+$, 100%/75%).

### *Метатезисная полимеризация NBMeOSiEt$_3$*

Раствор катализатора Граббса первого поколения ($3.0 \times 10^{-3}$ моль/л) в абсолютном толуоле готовили непосредственно перед полимеризацией. Для этого в виале растворяли $3.20 \times 10^{-3}$ г катализатора в 1.30 мл абсолютного толуола. В виалу, снабженную магнитной мешалкой, помещали

0.70 г $NBMeOSiEt_3$ ($2.94 \times 10^{-3}$ моль), 0.200 мл толуола и добавляли 0.979 мл раствора Граббса первого поколения ($2.94 \times 10^{-6}$ моль). Перемешивание продолжали в течение 2.5 ч, затем добавляли 2 мл толуола в связи с затруднением перемешивания при увеличении вязкости раствора. Через 3.5 ч после добавления инициатора полимеризации реакцию останавливали добавлением винилэтилового эфира, реакционную смесь дополнительно перемешивали 10 мин. Полимер осаждали в сухой этанол, содержащий ингибитор окисления (2.2'-метилен-*бис*-(6-*трет*-бутил-4-метилфенол)). Затем полимер отделяли, промывали 3 раза сухим этанолом и сушили в вакууме. Полимер дважды переосаждали из толуола в сухой этанол и сушили в вакууме при 40°C до постоянной массы. Выход: 0.64 г (92%). $M_w = 1.0 \times 10^6$, $Đ = 4.5$, $T_c = -9$°C, $\rho = 0.982$ г/см$^3$.

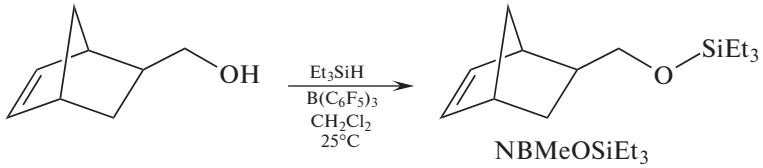
ЯМР $^1$H ($CDCl_3$, δ, м.д.): 5.44–5.12 (м., 2H, C=C<u>H</u>), 3.61–3.28 (м., 2H, C<u>H</u>$_2$–O), 2.96–2.31 (м., 2H, C=CH–C<u>H</u>), 2.18–1.62 (м., 3H), 1.36–1.04 (м., 2H), 1.05 (м., 9H), 0.67 (м., 6H).

ЯМР $^{13}$C ($C_6D_6$, δ, м.д.): 135.53 (C=C), 134.00 (C=C), 66.11–64.67 (<u>C</u>H$_2$–O), 47.09–45.18, 44.02–40.16, 38.91–36.40, 7.62 (Si–CH$_2$–<u>C</u>H$_3$), 5.35 (Si–<u>C</u>H$_2$–CH$_3$).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Синтез мономера*

Синтез $NBMeOSiEt_3$ осуществляли на основе описанной ранее методики синтеза силиловых эфиров из спиртов [9]. Реакцию проводили в одну стадию, путем взаимодействия (5-норборнен-2-ил)метанола с триэтилсиланом в присутствии каталитических количеств $B(C_6F_5)_3$ с использованием хлористого метилена в качестве растворителя.

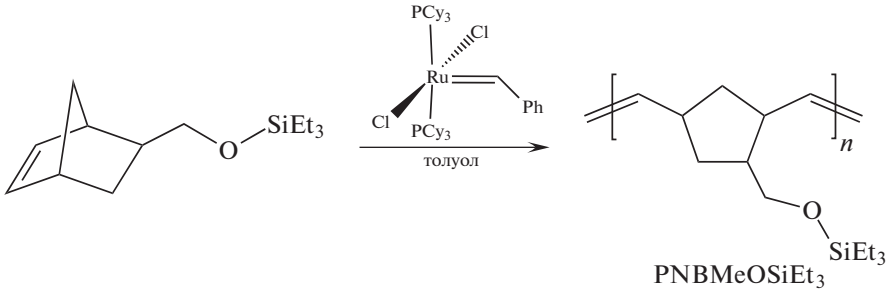



Степень прохождения реакции контролировали с помощью газожидкостной хроматографии. При комнатной температуре в течение 1 суток реакция приводила к образованию целевого мономера с высоким выходом (90%). Строение и чистота полученного продукта была подтверждена с помощью спектроскопии ЯМР на ядрах $^1$H и $^{13}$C.

Таким образом, на примере синтеза $NBMeOSiEt_3$ продемонстрирована возможность получения кремнийзамещенных норборненов в одну стадию из коммерчески доступного (5-норборнен-2-ил)-метанола. Дальнейшее развитие этого подхода позволит простым путем получать широкий круг кремнийзамещенных норборненов с целью систематического изучения взаимосвязей между строением полимеров и их физико-химическими свойствами.

### *Метатезисная полимеризация*

Синтезированный мономер ($NBMeOSiEt_3$) был успешно вовлечен в метатезисную полимеризацию в присутствии катализатора Граббса первого поколения:




Полимеризация была проведена в различных условиях (концентрация мономера в реакционной смеси, молярное соотношение мономер : катализатор). Полученные данные (табл. 1) свидетельствуют о том, что изменение соотношения мономер : катализатор при низкой концентрации мономера существенно не сказывается на выходе и молекулярно-массовых характеристиках поли-

**Таблица 1.** Метатезисная полимеризация $NBMeOSiEt_3$

| Соотношение мономер : : катализатор | $C$,* моль/л | Выход, % | $M_w \times 10^{-3}$ | $M_n \times 10^{-3}$ | $Đ$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1000 : 1 | 0.5 | 52 | 210 | 100 | 2.1 |
| 1000 : 1 | 1.0 | 62 | 400 | 130 | 3.2 |
| 1000 : 1 | 1.5 | 92 | 1000 | 230 | 4.5 |
| 3000 : 1 | 1.0 | 58 | 710 | 200 | 3.6 |
| 5000 : 1 | 1.0 | 46 | 610 | 180 | 3.4 |

Примечание. Условия полимеризации: катализатор Граббса первого поколения, температура 25°C, растворитель толуол, время реакции 3.5 ч.

*Начальная концентрация мономера в реакционной смеси.

мера. Увеличение концентрации мономера в реакционной смеси приводит к увеличению молекулярной массы. При этом возрастает как $M_w$ и $M_n$, так и $Đ$. Однако при высоких соотношениях мономер/катализатор в этом случае наблюдается снижение выхода полимера. Таким образом, оптимальными условиями полимеризации $NBMeOSiEt_3$, при которых высокомолекулярный полимер образуется с высоким выходом, но остается растворимым, являются соотношение мономер : катализатор = 1000 : 1, концентрация мономера в реакционной смеси 1.0 моль/л.

Структуру образовавшегося полимера (**$PNBMeOSiEt_3$**) подтверждали методом ЯМР-спектроскопии (рис. 1). Сигнал при 5.2–5.4 м.д. свидетельствует о том, что образовался ненасыщенный полимер. Наличие сигналов при 0.8–1.0 м.д. и 0.5–0.6 м.д. указывает на то, что в полимере присутствует триэтилсилильная группа.

*Физико-химические свойства синтезированного полимера*

Как и другие кремнийзамещенные полинорборнены, синтезированный $PNBMeOSiEt_3$ оказался растворим в неполярных и малополярных органических растворителях и не растворим в спиртах и апротонных диполярных растворителях (табл. 2).

Для $PNBMeOSiEt_3$ была обнаружена высокая термическая стабильность. По данным ТГА (рис. 2), его температура разложения (5% потери массы) составила 410°C в атмосфере аргона и 350°C на воздухе, что сопоставимо с термической стабильностью метатезисных полинорборненов, содержащих фторорганические заместители [11]. Необходимо отметить, что при нагревании в атмосфере аргона полимер разлагается практически без остатка, тогда как при нагревании на воздухе масса остатка не изменяется при температурах выше 600°C и составляет ~10 мас. %. По-

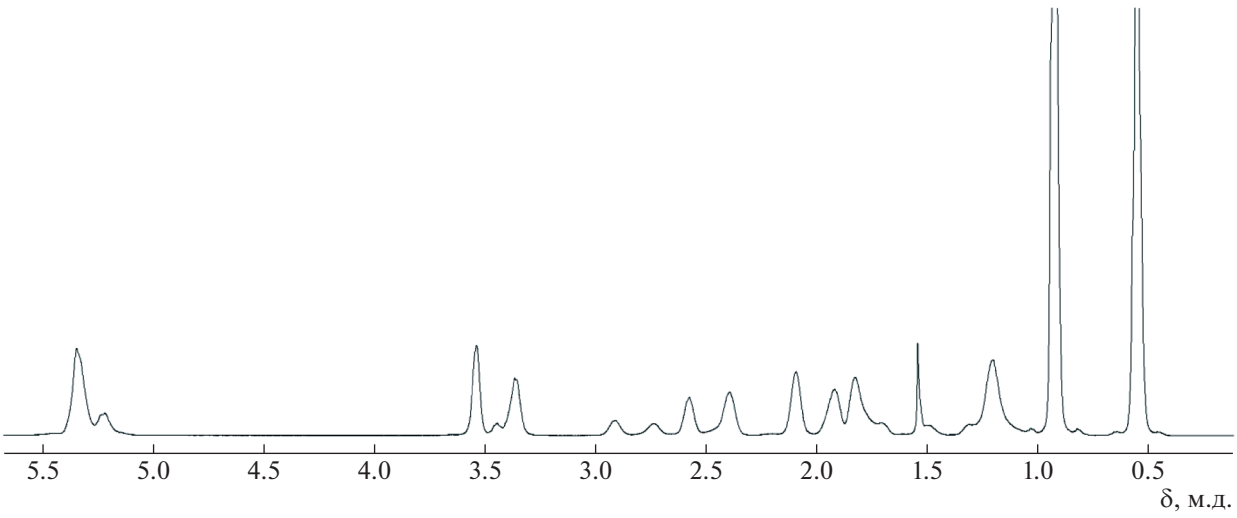
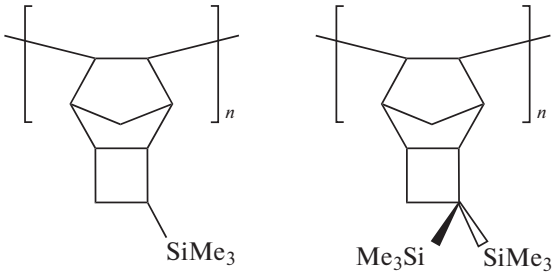



**Рис. 1.** ЯМР $^1$H-спектр $PNBMeOSiEt_3$. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

**Таблица 2.** Растворимость полимера в различных растворителях

| Полимер | Растворимость полимера | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | MeOH | EtOH | ДМСО | ДМФА | $C_6F_6$ | бензол | ТГФ | *н*-гексан | толуол | $CHCl_3$ |
| $PNBMeOSiEt_3$ | – | – | – | – | – | + | + | + | + | + |
| PTCNSi1* [10] | – | – | – | – | – | + | + | + | + | + |
| PTCNSi2g** [10] | – | – | – | – | – | + | + | + | + | + |

Примечание. Плюс – полимер растворим, минус – нерастворим.




PTCNSi1 PTCNSi2g

видимому, продуктом разложения триэтилсилокси-группы в инертной атмосфере является летучий гексаэтилдисилоксан, тогда как на воздухе часть кремнийсодержащих групп (40–50%) окисляется до $SiO_2$.

Синтезированный полимер оказался высокоэластическим, его температура стеклования составила –9°C (рис. 3), что значительно ниже, чем для родственного полимера с триметилсилильными группами (табл. 3). Это связано с эффектом самопластификации полимера этильными группами при атоме кремния.

По данным рентгенофазового анализа, синтезированный полимер был некристаллическим. Его дифрактограмма имеет вид, характерный для метатезисных полимеров, и представлена одним широким пиком (рис. 4). Положение максимума этого пика и соответствующее ему расстояние, вычисленное по уравнению Вульфа–Брэгга, близки к соответствующим параметрам для полинорборнена, содержащего в боковой цепи триме-

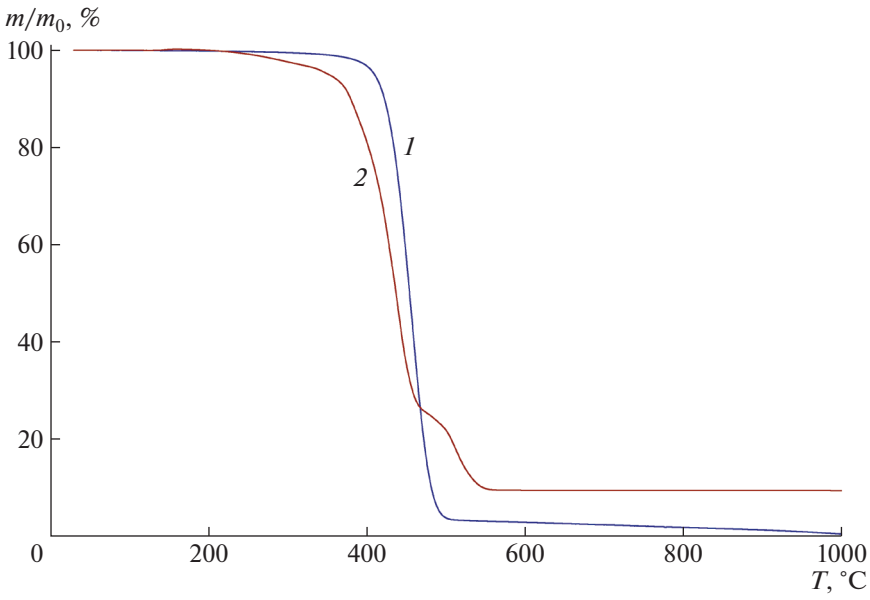



**Рис. 2.** Кривые ТГА для $PNBMeOSiEt_3$ на воздухе (*1*) и в аргоне (*2*).

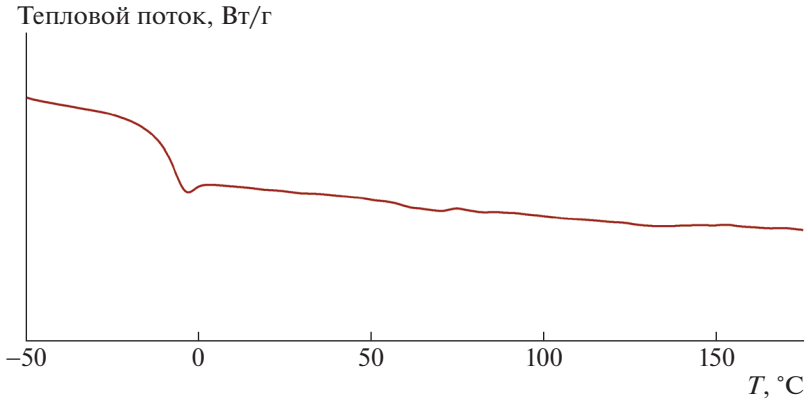



**Рис. 3.** Кривая ДСК для $PNBMeOSiEt_3$.

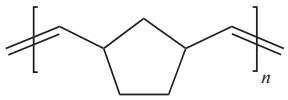
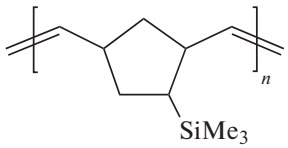
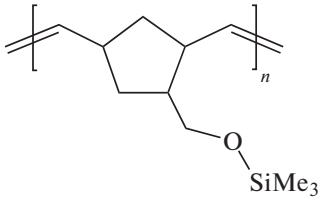
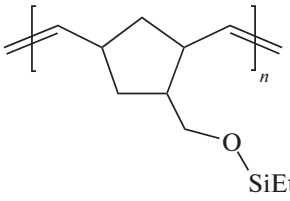
тилсилильные группы, жестко связанные с циклическими фрагментами основной цепи (табл. 3).

Доля свободного объема в $PNBMeOSiEt_3$ составила 16%, что сопоставимо со значением, полученным для незамещенного метатезисного полинорборнена, и меньше значения, полученного для метатезисного полинорборнена, содержащего триметилсилильные группы в боковой цепи (табл. 3).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе предложен простой одностадийный подход к синтезу кремнийзамещенных мономеров норборненового ряда, основанный на реакции коммерчески доступного (5-норборнен-2-ил)метанола с гидросиланами. С применением этого подхода синтезирован 5-(триэтилсилоксиметил) норборнен. Полученный мономер активен в метатезисной

**Таблица 3.** Характеристики $PNBMeOSiEt_3$ по сравнению с родственными полимерами

| Полимер | $T_C$, °C | 2θ*, град | $d$*, Å | ρ, г/см$^3$ | FFV**, % | Литература |
|---|---|---|---|---|---|---|
|  | 41 | – | 4.9 | 0.999 | 15.6 | [12] |
|  | 103 | – | 5.6 | 0.873 | 21.1 | [12] |
|  | 16 | – | – | – | – | [13] |
|  | –9 | 16.1 | 5.5 | 0.982 | 16 | Настоящая работа |

*Данные рентгенофазового анализа. Расстояние $d$ вычислено по уравнению Вульфа–Брэгга: $d = \lambda/2\sin(\theta)$.

**Доля свободного объема, рассчитанная методом Бонди [14] из плотности, и ван-дер-ваальсова объема мономерного звена, рассчитанного методом Аскадского [15].

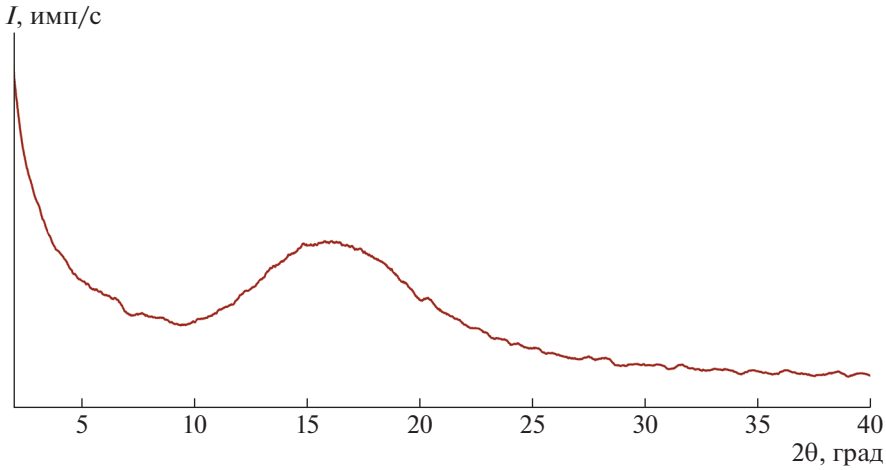



**Рис. 4.** Дифрактограмма $PNBMeOSiEt_3$.

полимеризации. Найдены оптимальные условия полимеризации, при которых высокомолекулярные продукты образуются с высоким выходом. Синтезированный полимер является некристаллическим, высокоэластическим, термически стабильным.

Изучение полимеризации (5-норборнен-2-ил) метанола выполнено в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 19-33-60035).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Finkelshtein E., Gringolts M., Bermeshev M., Chapala P.* // Membrane Materials for Gas and Vapor Separation/ Ed. by *Yu. Yampolskii, E. Finkelshtein*. Chichester: Wiley, 2017. P. 143.
2. *Alentiev D.A., Egorova E.S., Bermeshev M.V., Starannikova L.E., Topchiy M.A., Asachenko A.F., Gribanov P.S., Nechaev M.S., Yampolskii Yu.P., Finkelshtein E.Sh.* // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. P. 19393.
3. *Maroon C.R., Townsend J., Gmernicki K.R., Harrigan D.J., Sundell B.J., Lawrence J.A., Mahurin S.M., Vogiatzis K.D., Long B.K.* // Macromolecules. 2019. V. 52. P. 1589.
4. *Belov N., Nikiforov R., Starannikova L., Gmernicki K.R., Maroon C.R., Long B.K., Shantarovich V., Yampolskii Yu.* // Eur. Polym. J. 2017. V. 93. P. 602.
5. *Gmernicki K.R., Hong E., Maroon C.R., Mahurin S.M., Sokolov A.P., Saito T., Long B.K.* // ACS Macro Lett. 2016. V. 5. P. 879.
6. *Maroon C.R., Townsend J., Higgins M.A., Harrigan D.J., Sundell B.J., Lawrence J.A., O'Brien J.T., O'Neal D., Vogiatzis K.D., Long B.K.* // J. Membr. Sci. 2020. V. 595. P. 117532.
7. *Wozniak A.I., Bermesheva E.V., Andreyanov F.A., Borisov I.L., Zarezin D.P., Bakhtin D.S., Gavrilova N.N., Ilyasov I.R., Nechaev M.S., Asachenko A.F., Topchiy M.A., Volkov A.V., Finkelshtein E.Sh., Ren X.-K., Bermeshev M.V.* // React. Funct. Polym. 2020. V. 149. P. 104513.
8. *Horner L., Mathias J.* // J. Organomet. Chem. 1985. V. 282. № 2. P. 155.
9. *Blackwell J.M., Foster K.L., Beck V.H., Piers W.E.* // J. Org. Chem. 1999. V. 64. № 13. P. 4887.
10. *Karpov G.O., Alentiev D.A., Wozniak A.I., Bermesheva E.V., Lounev I.V., Gusev Yu.A., Shantarovich V.P., Bermeshev M.V.* // Polymer. 2020. V. 203. P. 122759.
11. *Karpov G.O., Bermeshev M.V., Borisov I.L., Sterlin S.R., Tyutyunov A.A., Yevlampieva N.P., Bulgakov B.A., Volkov V.V., Finkelshtein E.Sh.* // Polymer. 2018. V. 153. P. 626.
12. *Belov N.A., Gringolts M.L., Morontsev A.A., Starannikova L.E., Yampol'skii Yu.P., Finkel'stein E.Sh.* // Polymer Science B. 2017. V. 59. № 5. P. 560.
13. *Gringolts M.L., Bermeshev M.V., Starannikova L.E., Rogan Yu.V., Yampol'skii Yu.P., Finkel'shtein E.Sh.* // Polymer Science A. 2009. V. 51. № 11–12. P. 1233.
14. *Matteucci S., Yampolskii Yu., Freeman B.D., Pinnau I.* // Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation/ Ed. by *Yu. Yampolskii, I. Pinnau, B. Freeman*. Chichester: Wiley, 2006. P. 1.
15. *Askadskii A.A.* // Computational Materials Science of Polymers. Cambridge: Cambridge Int. Sci. Publ. Ltd., 2003. P. 16.

*ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б, 2021, том 63, № 2, с. 112–121*

## ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ

*УДК 541(49+64):532.7*

# ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИОКСАЗОЛИНА С КАЛИКСАРЕНОВЫМ ЯДРОМ И ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИКИСЛОТ В РАСТВОРЕ

**© 2021 г. Т. Н. Некрасова[a], Т. Ю. Кирилэ[a,*], М. П. Курлыкин[a], А. В. Теньковцев[a], А. П. Филиппов[a]**

[a] *Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук*
*199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31, Россия*
**e-mail: tatyana_pyx@mail*

Поступила в редакцию 19.07.2020 г.
После доработки 18.09.2020 г.
Принята к публикации 29.10.2020 г.

Методом катионной полимеризации с раскрытием цикла синтезированы звездообразные полимеры с каликс[8]ареновым ядром, лучами которых являлись поли-2-изопропил-2-оксазолин, блок-сополимеры поли-2-изопропил-2-оксазолина с поли-3-(2-оксазолин)-пропионовой кислотой при вариации присоединения блоков к ядру. Люминесцентные метки были введены путем этерификации карбоксильных групп производными диазометана. Для получения интерполимерных комплексов синтезированы люминесцентно меченные полиметакриловая и полиакриловая кислоты. Полученные полимеры охарактеризованы методами молекулярной гидродинамики и оптики. Методом поляризованной люминесценции исследовано формирование интерполимерных комплексов в водных растворах синтезированных полимеров. Установлено влияние химического строения полиоксазолинового фрагмента и способа его присоединения к ядру на структурно-динамические характеристики интерполимерных комплексов с поликарбоновыми кислотами и их стабильность.

**DOI:** 10.31857/S230811392102008X

## ВВЕДЕНИЕ

Интерполимерные комплексы (**ИПК**) различной природы, образованные как линейными макромолекулами, так и полимерами сложной архитектуры синтетического и природного происхождения (блок- и графт-сополимеры, полимерные щетки, звезды и т.п.) [1, 2], приобретают новые свойства, отличные от свойств их компонентов. Благодаря этому они широко используются для создания новых высокофункциональных композитов и материалов, заменителей живых тканей, в качестве мембранных суперсорбентов, носителей лекарственных веществ [3–6]. Полученные при их исследовании знания важны для дальнейшего развития фундаментальной науки о полимерах нового поколения.

Сложная архитектура полимеров во многом обусловливает их нетривиальную многоуровневую самоорганизацию в растворе, например в виде сфер, везикул и слоистых структур, обладающих соответственно разными свойствами [7]. При этом характер процессов самоорганизации зависит как от параметров макромолекул (функциональность центра ветвления, степень ветвления, длина и плотность прививки цепей в молекулярных щетках, число и длина лучей в полимерных звездах и т.п.), так и от внешних условий (pH, температура, природа растворителя и т.п.). В полимерах сложной архитектуры существенную роль играют процессы внутримолекулярного комплексообразования [8–10], обусловленные образованием водородных связей между донорно-акцепторными звеньями, электростатическими взаимодействиями противоположно заряженных групп или сегрегацией при изменении природы растворителя. Подобные процессы могут происходить и между макромолекулами различной природы с образованием, например, ИПК.

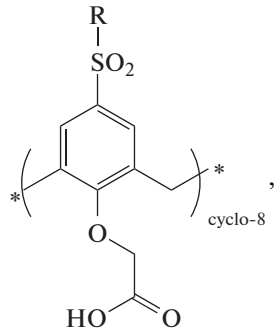
Важной задачей является создание стимул-чувствительных молекулярных наноконтейнеров на ИПК для транспортировки низкомолекулярных соединений (ионов металлов, лекарственных препаратов, пигментов и т.д.). Исследование ИПК, образованных полимерами сложной архитектуры (разветвленными, блок-, графт- и звездообразными сополимерами) и линейными не-

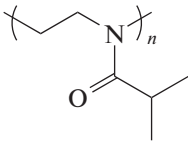
ионогенными полимерами актуально как для создания новых высокофункциональных полимерных материалов в качестве суперсорбентов, мембранных материалов, заменителей живых тканей, наноконтейнеров для доставки лекарственных веществ, так и для дальнейшего развития фундаментальной науки о полимерах нового поколения [2, 10–12].

Для получения таких ИПК удобно использовать стимул-чувствительные поли-2-алкил-2-оксазолины (**ПАОЗ**), свойства которых модифицируются синтетическими полиакриловой (**ПАК**) и полиметакриловой (**ПМАК**) кислотами. Звездообразные сополимеры ПАОЗ – нетоксичные, биосовместимые и биоразлагаемые соединения, что определяет их перспективы для биомедицинских приложений [13, 14]. Для большинства ПАОЗ характерна термочувствительность с нижней критической температурой растворимости в воде. Поскольку температура фазового расслоения зависит от структуры мономерного звена, возникает возможность варьировать ее путем сополимеризации различных оксазолинов. Другой эффективный путь регулирования термочувствительных свойств – изменение архитектуры макромолекул, например, получение звездообразных полимеров. Помимо существенного изменения конформационных характеристик макромолекул данный подход обеспечивает изменение комплексообразующей способности полимера. Так, было показано, что звездообразные полимеры с каликсареновым ядром и термочувствительными ПАОЗ-лучами можно использовать в качестве молекулярных контейнеров для низкомолекулярных соединений и ионов металлов [15], что представляет безусловный интерес для создания новых систем доставки лекарственных препаратов.

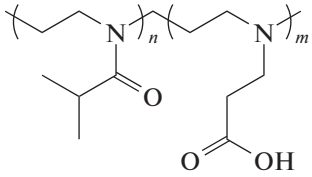
Свойства звездообразных ПАОЗ исследуют достаточно активно [16–24]. Установлено влияние строения ядра и лучей, числа и длины последних на термочувствительность этих полимеров. В работе [25] было изучено взаимодействие звездообразного полимера с полиизопропилоксазолиновыми лучами, присоединенными по нижнему ободу каликс[8]арена, с макромолекулами ПМАК и показано, что полное связывание люминесцентно меченым компонентом немеченого компонента наблюдается при соотношении приблизительно 1 макромолекула сополимера на 140–150 звеньев ПМАК.

В настоящей работе методом поляризованной люминесценции на основе анализа изменения наносекундных времен релаксации и поляризации люминесценции исследовано взаимодействие в разбавленных водных растворах поликарбоновых кислот ПМАК* и ПАК* (звездочка указывает на то, что макромолекулы данного полимера содержат люминесцирующие метки), содержащих в качестве меток фиксируемое количество люминесцирующих групп антраценовой структуры, – со звездообразными восьмилучевыми гомо- и сополимерами поли-2-алкил-2-оксазолинов, ядром которых служил функционализированный по верхнему ободу трет-бутилкаликс[8]арен. В качестве лучей использовали поли-2-изопропил-2-оксазолин (**ПИПОЗ**, звездообразный полимер **I**) и блок-сополимеры ПИПОЗ с поли-3-(2-оксазолин)-пропионовой кислотой (**ППК**). При этом изменялся порядок присоединения блоков к каликсареновому ядру: в полимере **II** внутренним блоком служил ПИПОЗ, а полимере **III** – ППК.

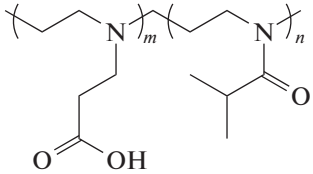



где R = 

(I),

R = 

(II),

R = 

(III).

Как известно [26], использование ПАК и ПМАК, различающихся конформационными свойствами в водных растворах в неионизованном состоянии, в качестве комплементарных полимеров позволяет установить влияние структурной организации взаимодействующих макромолекул на свойства формирующихся ИПК.

Для изучения конформационных превращений в растворах макромолекул, вызванных формированием ИПК информативными являются люминесцентные методы [27–30], в частности

метод измерения поляризации люминесценции. Данный метод позволяет изучать релаксационные свойства макромолекул, проявляющиеся в наносекундном интервале, и получать информацию об особенностях конформационных свойств амфифильных макромолекул в сильно разбавленных растворах (концентрации $c \leq 0.1$ мас.%) в растворителях различной природы. Наносекундные времена релаксации позволяют установить формирование межцепных контактов при образовании ИПК и их изменение при структурных превращениях ИПК. Высокая чувствительность метода поляризации люминесценции обусловлена соизмеримостью наносекундных времен релаксации с длительностью межмолекулярных взаимодействий, ответственных за образование ИПК, водородных связей и гидрофобных контактов.

Метод поляризации люминесценции основан на измерении поляризации люминесценции раствора люминесцентно меченых макромолекул и определении наносекундных времен релаксации $\tau$, характеризующих либо внутримолекулярную подвижность (**ВМП**) участка цепи ($\tau_{ВМП}$), к которому ковалентно присоединена люминесцирующая метка, либо подвижность макромолекулы как целого ($\tau_{цел}$). Участок полимерной цепи, к которому присоединена люминесцирующая метка, задается условиями синтеза [30]. Независимо от положения метки при изменении внутримолекулярных взаимодействий меняются времена релаксации, хотя, возможно, в разном интервале. Метод поляризации люминесценции позволяет проводить исследование структурообразования как в разбавленных растворах индивидуальных макромолекул, так и многокомпонентных композитных системах.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономеры для катионной полимеризации – 2-изопропил-2-оксазолин, 2-(2-метоксикарбонил)этил-2-оксазолин и 9-антрилдиазометан – получены по известным методикам [31–33]. Мультифункциональный инициатор каликс[8]арен, функционализированный сульфонилхлоридными инициирующими группами по верхнему кольцевому ободу и сложноэфирными группами по нижнему ободу, синтезировали в соответствии с методами, описанным в работах [34, 35].

Синтез звездообразного полимера I подробно описан ранее [20].

### *Синтез метиловых эфиров звездообразных сополимеров II и III*

Ампулу, содержащую смесь 1.9 г (0.012 моля) 2-метоксикарбонилэтил-2-оксазолина, 2 мл ацетонитрила и 0.103 г ($4.67 \times 10^{-5}$ моль) макроинициатора замораживали до –196°C, воздух удаляли в вакууме 0.1 мм рт. ст., затем смесь размораживали в атмосфере аргона. Цикл повторяли трижды, после чего ампулу запаивали и нагревали при температуре 100°C в течение 12 ч. Затем к реакционной смеси добавляли 2.0 г (0.012 моля) 2-изопропил-2-оксазолина в 2 мл ацетонитрила и дополнительно выдерживали при температуре 100°C в течение 12 ч. Полученный раствор диализовали относительно воды в течение 3 суток и лиофильно сушили. Синтез блочного полимера, содержащего обратную последовательность чередования блоков, осуществляли аналогичным способом. Выход 3.28 г (82%). ЯМР $^1$H (400 МГц, $CDCl_3$, 20°C) δH, м.д.: 3.6 (ш.с, 4H $C\underline{H}_2C\underline{H}_2N$), 3.67 (с, 3H $CH_2CH_2COOC\underline{H}_3$), 2.82, 2.63 (д, $C\underline{H}(CH_3)_2$ 1H ротамеры), 2.55 (м, 2H $C\underline{H}_2CH_2COOCH_3$), 2.61 (м, 2H $CH_2C\underline{H}_2COOCH_3$), 1.10 (с, 6H $CH(C\underline{H}_3)_2$.

### *Синтез звездообразных сополимеров II и III*

1 г образца II растворяли в 10 мл 0.5 М раствора NaOH и перемешивали в течение 8 ч. Затем реакционную смесь подкисляли 0.1 М раствором HCl до pH 4 и диализировали в течение двух дней относительно ацетатного буфера (pH 4.5), а также дополнительно в течение двух дней относительно воды.

ЯМР $^1$H (400 МГЦ, $CDCl_3$, 20°C) δH, м.д: 3.5 (ш.с, 4H $C\underline{H}_2C\underline{H}_2N$), 2.87, 2.60 (д, $C\underline{H}(CH_3)$ 1H ротамеры), 2.41 (м, 2H $C\underline{H}_2CH_2COOH$), 2.32 (м, 2H $CH_2C\underline{H}_2COOH$), 1.10 (с, 6H $CH(C\underline{H}_3)_2$.

### *Синтез люминесцентно меченых полимеров*

Люминесцентно меченую ПАК* получали обработкой антрилдиазометаном “темнового” образца ПАК, предварительно синтезированного свободнорадикальной полимеризацией в растворе с последующей обработкой полимера антрилдиазометаном по известной методике [36]. Люминесцентно меченую ПМАК* получали радикальной сополимеризацией метакриловой кислоты и 9-антрилметилметакриламида в присутствии ДАК по методике, описанной в работе [37]. Реакцию проводили в растворе ДМФА в запаянных ампулах в атмосфере аргона при 60°C в течение 24 ч (концентрация мономера 2.3 моль/л, концентрация ДАК $3.6 \times 10^{-2}$ моль/л, концентрация 9-антрилметилметакриламида $7.9 \times 10^{-3}$ моль/л).

Полимер выделяли, осаждая из реакционной смеси хлороформом, осадок тщательно очищали от низкомолекулярных люминесцирующих примесей обработкой диэтиловым эфиром). Степень очистки контролировали спектрофотометрически до отсутствия полосы поглощения антрацена в промывном растворе. После удаления остатков растворителя осадок сушили на воздухе при комнатной температуре, затем растворяли в воде, откуда полимер выделяли методом лиофильной сушки. Люминесцентно меченый поли-N-винилпирролидон (ПВП*) с $M = 4 \times 10^4$ получали по методике [38], люминесцентно меченный ПАОЗ* – в соответствии с методом, предложенным в работе [33]. Содержание люминесцирующих меток в образцах определяли с помощью УФ-спектроскопии (спектрофотометр СФ-256, "Ломо Фотоника", Санкт-Петербург) в полосе поглощения антрацена, $\lambda_{макс}$ = 368 нм, $\varepsilon$ = = 10000 л/моль$^{-1}$·см$^{-1}$ в водных растворах при концентрации полимера 3–5 мас. %. В ПАК* одна люминесцирующая метка приходилась на 860 мономерных звеньев, в ПМАК* – на 670, в ПВП* – на 780.

*Характеризация синтезированных полимеров*

Спектры ЯМР $^1$H регистрировали на приборе "Bruker AVANCE" (400 МГц, "Bruker", США) для растворов в хлороформе. Хроматографический анализ проводили на хроматографе "Shimadzu LC-20AD" с колонной TSKgel G5000HHR (5 μм, 7.8 × 300 мм, TosohBioscience), оснащенном рефрактометрическими и ультрафиолетовыми детекторами. Подвижной фазой служил раствор LiBr (0.1 моль/л) в диметилформамиде (скорость потока 0.75 мл/мин, давление 3.9 МПа) при температуре 60°C. Калибровку осуществляли с использованием линейных стандартов ПЭГ. УФ-спектры получали на спектрофотометре СФ-256 ("Ломо Фотоника", Россия). Для диализа использовали диализные мешки "CelluSep" с MWCO 3500 и 1000 D.

Молекулярную массу и гидродинамический радиус $R_h$ макромолекул звездообразных полимеров I, II и III определяли методами статического и динамического рассеяния света в смеси вода–этиловый спирт в соотношении 95 : 5. Светорассеяние изучали на установке "Photocor Complex" ("Photocor Instruments Inc.", Россия), источником света которой служил диодный лазер "Photocor-DL" с длиной волны $\lambda$ = 658.7 нм. Калибровку прибора проводили по бензолу ($R_V = 2.32 \times 10^{-5}$ см$^{-1}$). Корреляционную функцию интенсивности рассеянного света регистрировали на корреляторе "Photocor-PC2" с числом каналов 288 и обрабатывали с помощью программного обеспечения "Dynal S". Асимметрия рассеянного света отсутствовала, и $M_w$ определяли по методу Дебая. Характеристическую вязкость [η] измеряли, используя вискозиметр Оствальда. Время истечения растворителя $t_0$ = 63.7 с.

ММ поликислот ПМАК* и ПАК* оценивали методом диффузионно-седиментационного анализа в растворе 0.002 н HCl (данные предоставлены М.А. Безруковой, ИВС РАН).

*Методика определения времен релаксации*

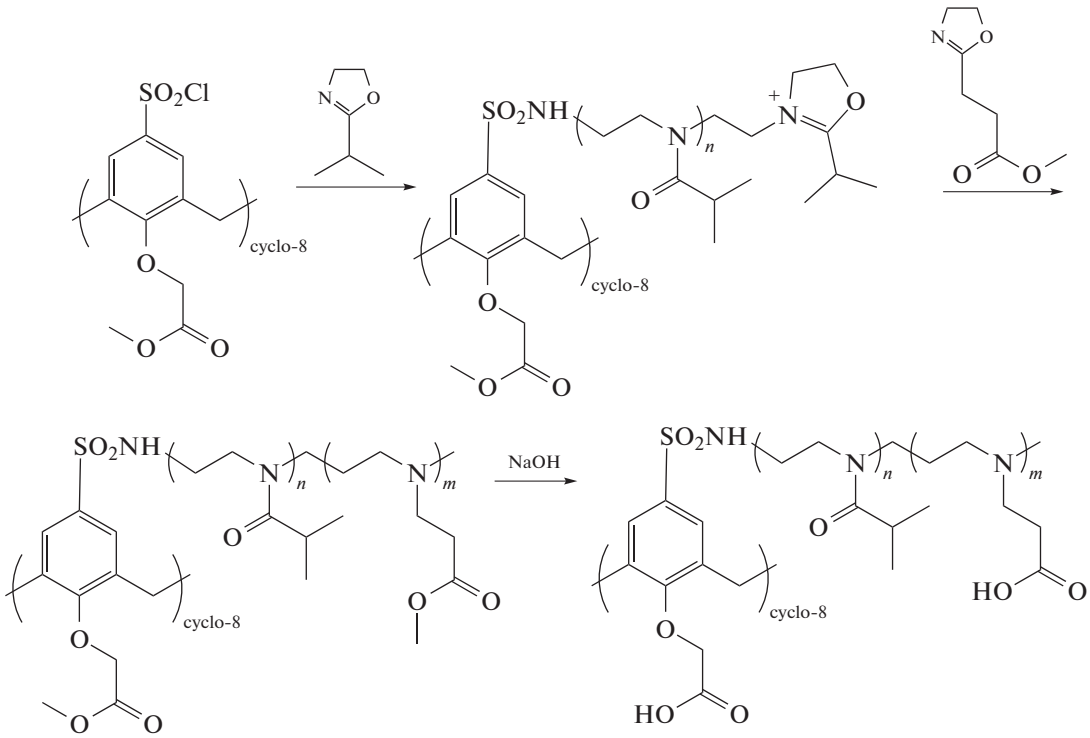
Поляризацию люминесценции растворов $P$ измеряли на установке, описанной в работе [29], совмещенной с персональным компьютером для автоматической регистрации и обработки экспериментальных данных (температура 25°C, нейтральная среда, концентрация полимера в растворе 0.04 –0.1 мас. %. Наносекундные времена релаксации $\tau_{ВМП}$, характеризующие ВМП участков цепи макромолекулы с ковалентно присоединенной люминесцирующей меткой, определяли, исходя из соотношения

$$\tau_{ВМП} = (1/P_0' + 1/3)3\tau_{фл}/(1/P - 1/P_0') \quad (1)$$

Здесь $1/P_0'$ – параметр, связанный с амплитудой высокочастотных движений люминесцирующей метки. Его значения получали экстраполяцией линейного участка зависимости $1/P(T/\eta_0)$ к $T/\eta_0$ = = 0 ($T$ – температура раствора, $\eta_0$ – вязкость растворителя). Величину $T/\eta_0$ варьировали за счет изменения вязкости растворителя добавлением вязкой компоненты (вода–сахароза). Время жизни возбужденного состояния люминесцирующей метки $\tau_{фл}$ измеряли в импульсном режиме на люминесцентном спектрофотометре LS-100 (PTI, Канада). Концентрация поликислот $c_{пол}$ в растворе не превышала 0.10 мас.%. Соотношение взаимодействующих компонентов в растворе характеризовали величиной β, равной отношению числа молекул звездообразного полимера к числу мономерных звеньев поликислот (концентрация поликислоты выражена в молях мономерных звеньев).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Звездообразные ПАОЗ с каликс[8]ареновым ядром были синтезированы с использованием метода катионной полимеризации с раскрытием цикла:




Как было показано ранее [39], при использовании в качестве инициаторов арилсульфонилгалогенидов, полимеризация 2-алкил-2-оксазолинов протекает по механизму “живых цепей, что позволяет получать целевые полимеры, в том числе блок-сополимеры, с дисперсностью $Đ = 1.3–1.5$ [40].

Комплементарные поликислоты синтезировали щелочным гидролизом соответствующих метиловых эфиров, принимая во внимание устойчивость сульфониламидных групп в выбранных условиях.

Для введения люминесцентных меток был применен хорошо известный метод этерификации карбоксильных групп производными диазометана блок-сополимера с каликс[8]ареновым ядром [33]. С этой целью гидразон 9-антральдегида был окислен желтой окисью ртути до 9-антрилдиазометана, при реакции которого с карбоксильными группами блок-сополимера, был синтезирован люминесцентно-меченый звездообразный полиоксазолин:

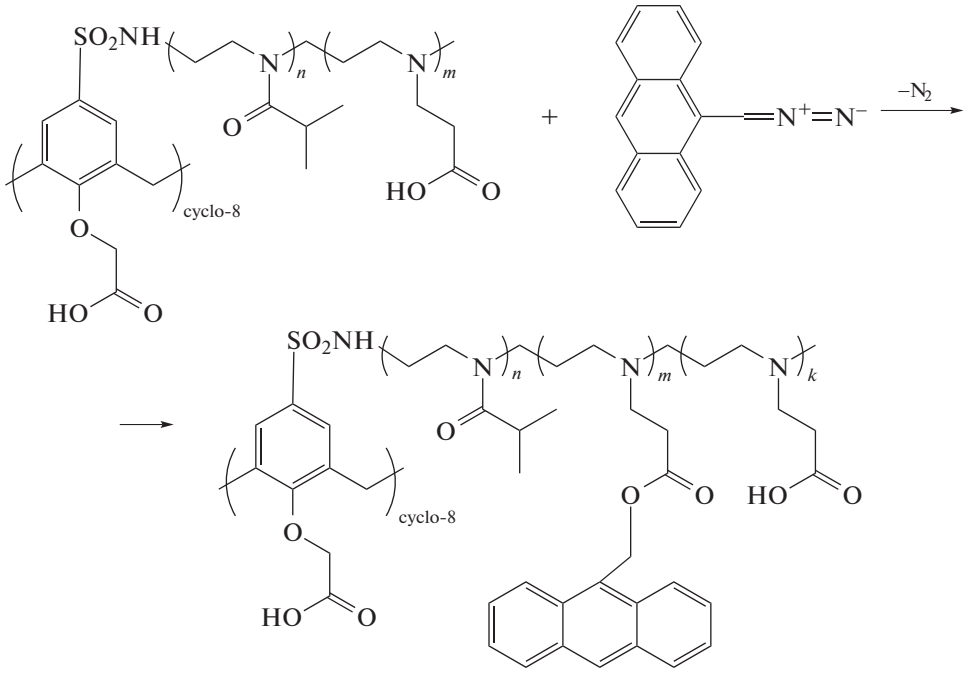


**Таблица 1.** Молекулярно-массовые, структурные и гидродинамические характеристики звездообразных ПАОЗ, ПАК* и ПМАК*

| Полимер | $M \times 10^{-3}$ | [η], см$^3$/г | $N$ | $L_a$, нм | $R_h$, нм | $n$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| I | 16 | 5.4 | 16 | 6.0 | 2.4 | – |
| II | 24 | 9.3 | 21 | 7.9 | 2.7 | 240 |
| III | 24 | 9.3 | 21 | 7.9 | 2.6 | 210 |
| ПАК* | 120 | – | 1600 | **403** | – | 860 |
| ПМАК* | 270 | – | 3100 | **781** | – | 670 |

Примечание. Полужирным выделена контурная длина макромолекул. $n$ – число звеньев поликислоты, приходящихся на одну люминесцирующую метку.

В табл. 1 представлены характеристики исследованных образцов: значения ММ, характеристической вязкости [η], степени полимеризации $N$ лучей звездообразных ПАОЗ и поликислот, гидродинамических радиусов $R_h$ макромолекул, длины лучей $L_a$ и содержание люминесцирующих меток в образце. Хорошо видно, что размеры рассеивающих объектов в растворах звездообразных полимеров невелики, гидродинамический радиус $R_h$ в несколько раз меньше длины лучей $L_a$. О компактных размерах макромолекул звездообразных ПАОЗ свидетельствуют и низкие значения характеристической вязкости [η]. Приведенные факты позволяют заключить, что лучи звездообразных полимеров достаточно сильно свернуты даже в заряженных полимерах II и III. Однако они экранируют от растворителя гидрофобные каликсареновые ядра.

На рис. 1 показаны зависимости времен релаксации $\tau_{ВМП}$, характеризующих внутримолекулярную подвижность цепей ПМАК* или ПАК* при добавлении образцов III, от соотношения взаимодействующих компонентов в растворе β = [III] : : [число звеньев COOH]. Рост значений $\tau_{ВМП}$ более чем в 4 раза указывает на увеличение внутримолекулярной заторможенности цепей как ПМАК*, так и ПАК*. Следовательно, взаимодействие макромолекул поликислот со звеньями звездообразного сополимера и формирование ИПК происходит за счет образования Н-связей между протоно-донорными COOH-группами поликислот и протоно-акцепторными C=O группами ПИПОЗ. При этом формируется кооперативная система водородных связей, так как именно кооперативность водородных связей обеспечивает стабильность ИПК и обусловливает выигрыш в энергии по сравнению с единичными связями, в том числе с растворителем [41, 42]. Дополнительным доказательством образования ИПК за счет Н-связей служит тот факт, что при ионизации COOH-групп ИПК разрушается. На кооперативность системы Н-связей в ИПК указывает относительно узкий интервал изменения степени ионизации, в котором происходит разрушение комплекса на индивидуальные макромолекулы. Кроме того, замена контактов полимер–растворитель (вода) на контакты полимер–полимер вызывает гидрофобизацию цепи, что способствует усилению взаимодействий между лучами и приводит к уменьшению подвижности участков цепей, т.е. к росту $\tau_{ВМП}$. Совокупность этих условий способствует формированию структуры с гидрофобным ядром и гидрофильной оболочкой.

При малом содержании образца III β = 0.001 (одна–две макромолекулы III на одну макромолекулу поликислоты) группы COOH взаимодействуют с группами C=O всех лучей макромолекулы. Соответственно значительная часть групп COOH остается свободной, о чем свидетельству-

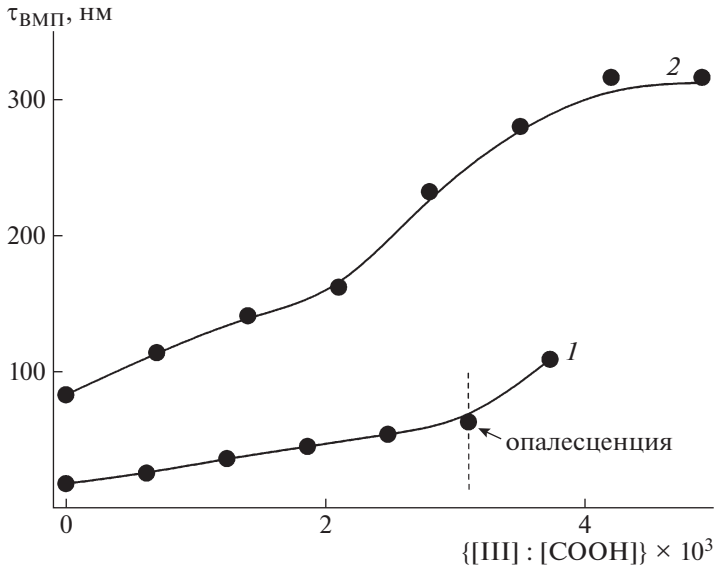



**Рис. 1.** Зависимость $\tau_{ВМП}$ макромолекул ПАК* (*1*) или ПМАК* (*2*) при добавлении полимера III от соотношения числа молекул звездообразного полимера на звено поликислоты β = [III] : [ПМАК*].

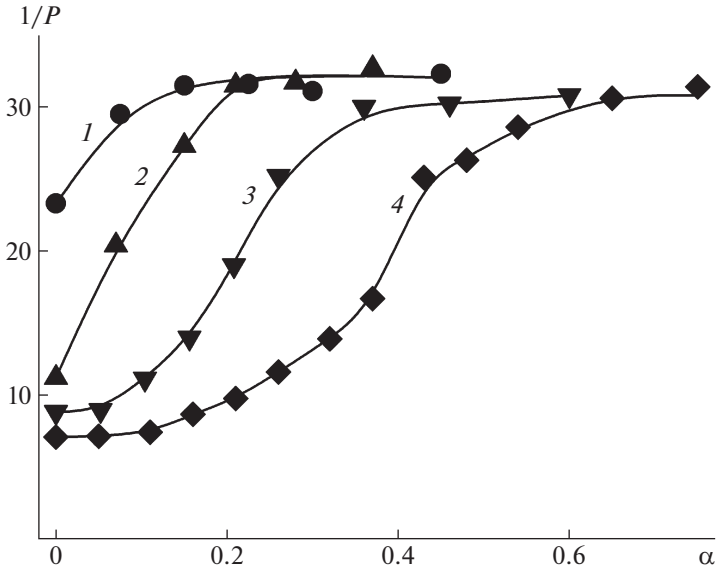



**Рис. 2.** Зависимость $1/P$ от степени ионизации поликислоты $\alpha$ для растворов ПАК* (*1*), ПМАК* (*3*), а также ПАК* (*2*) и ПМАК* (*4*) в комплексе с III.

ют сравнительно небольшие изменения $\tau_{ВМП}$: от 17 до 22 нс для ПАК* и от 83 до 114 нс для ПМАК*. При увеличении содержания образца III в растворе происходит дальнейший рост значений $\tau_{ВМП}$, обусловленный взаимодействием свободных участков цепей поликислоты с новыми макромолекулами образца III. Затем для ПМАК* значения $\tau_{ВМП}$ выходят на плато. Это означает, что все доступные для взаимодействия участки поликислоты заняты, и одна макромолекула звездообразного полимера в среднем приходится на 235 звеньев ПМАК*. В случае ПАК* выход значений $\tau_{ВМП}$ на плато не наблюдается, а виден резкий рост значений $\tau_{ВМП}$ при $\beta \sim 3 \times 10^{-3}$ (1 макромолекула III приходится на 318 звеньев ПАК*), а раствор слабо опалесцирует, что свидетельствует об образовании межмолекулярных агрегатов. В таких критических условиях (выход значений $\tau_{ВМП}$ на плато или их резкий рост) одна макромолекула ПМАК* связывает 13 макромолекул III, а макромолекула ПАК* – 5 макромолекул III.

В предельном случае, при выходе на плато, на 88 мономерных звеньев ПИПОЗ (в каждом луче в среднем 11 звеньев оксазолина, а в макромолекуле соответственно 88) приходится 235 звеньев ПМАК* или 320 звеньев ПАК*, т.е. часть групп COOH остаются не включенными в ИПК, но их подвижность сильно заторможена, и они играют роль “сшивок” между участками ИПК, сформированными в луче.

Существенное различие в значениях $\tau_{ВМП}$ поликислот, включенных в комплекс (80 нс для ПАК* и 380 нс для ПМАК*) и различие в числе COOH-звеньев ПМАК* и ПАК*, приходящихся на одну макромолекулу III, связано с участием метильных групп в стабилизации структуры ИПК. Известно, что в водных растворах в макромолекулах линейной ПМАК формируются локальные компактные структуры за счет взаимодействия $\alpha$-метильных групп, что проявляется в большей внутримолекулярной заторможенности участков ее цепей по сравнению с ПАК [27]. При образовании ИПК с участием ПМАК* гидрофобные взаимодействия вызывают не только увеличение внутримолекулярной заторможенности, но и повышают стабильность ИПК в воде при изменении pH.

На рис. 2 приведены зависимости обратной поляризации люминесценции $1/P$ растворов индивидуальных поликислот и в комплексе с полимером III от степени ионизации COOH групп $\alpha$ ($\alpha$ = [мг-экв. добавленной NaOH]/[мг-экв. COOH]). По мере ионизации групп COOH величина $1/P$ возрастает, что свидетельствует об увеличении подвижности участков цепей индивидуальных макромолекул ПАК* и ПМАК* (рис. 2, кривые *1* и *3*). Как следует из уравнения (1), увеличение $1/P$ отражает уменьшение $\tau_{ВМП}$. Для ИПК рост $1/P$ наблюдается в интервале существенно более высоких значений степени ионизации групп COOH (рис. 2, кривые *2* и *4*) по сравнению с соответствующим интервалом для линейных поликислот, что указывает на стабильность ИПК в широком интервале pH. Увеличение стабильности обусловлено тем обстоятельством, что образование водородных связей между кислотой и карбонильными группами **III** приводит к уменьшению константы диссоциации p$K$ карбоксильных групп [43], и их ионизация происходит при более высоких pH. Следовательно, возникновение протяженной системы H-связей затрудняет ионизацию COOH-групп и тем самым способствует устойчивости комплекса в широком интервале pH. Сравнение зависимостей $1/P$ от $\alpha$ для

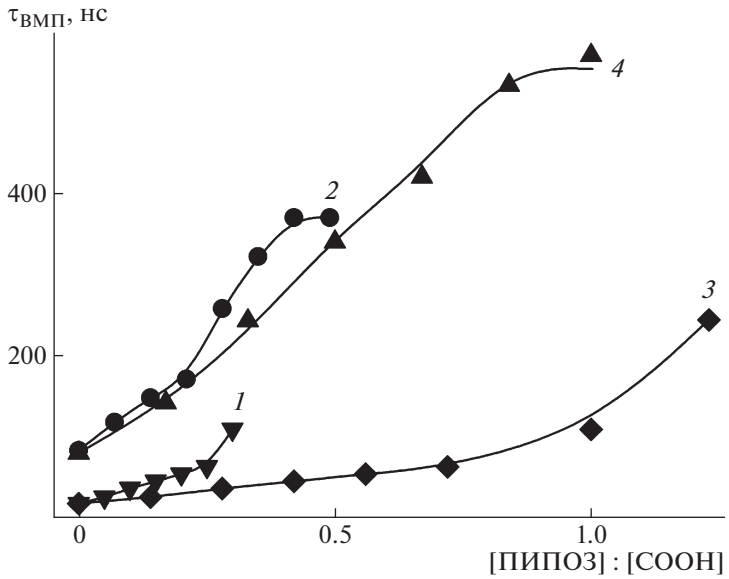



**Рис. 3.** Зависимость $\tau_{ВМП}$ макромолекул ПАК* (*1*, *3*) или ПМАК* (*2*, *4*) при добавлении полимерных звезд III (*1*, *2*) и I (*3*, *4*) от соотношения [ПИПОЗ] : [СООН].

ИПК показывает, что комплекс, сформированный с ПМАК*, полностью разрушается при $\alpha = 0.6$, в то время как ИПК, включающий ПАК*, разрушается уже при $\alpha = 0.2$. Более высокая стабильность комплекса с ПМАК по сравнению с комплексом с ПАК также подтверждает существенное влияние гидрофобных взаимодействий на структуру комплекса и его стабилизацию. Сравнение полученных результатов с данными работы [27] свидетельствует о том, что ИПК между ПМАК и звездообразными сополимерами образуются независимо от того, по какому ободу каликсаренового ядра присоединены лучи ПАОЗ. Однако в случае присоединения лучей по нижнему ободу 1 макромолекула сополимера связывается в среднем со 150 звеньями ПМАК. Возможно, это различие вызвано тем, что полимер присутствует в растворе в виде мицелл, состоящих из четырех–пяти макромолекул, и взаимодействие с большим числом звеньев ПМАК стерически затруднено.

Образование ИПК между линейными макромолекулами зависит от длины взаимодействующих компонентов. Длинная цепная макромолекула полимера (степень полимеризации $N \geq 100$) начинает связывать комплементарные ей короткие цепочки другого полимера, если степень полимеризации последнего выше некоторой пороговой величины. “Классические” ИПК между поликарбоновыми кислотами и линейными комплементарными полимерами (поли-N-винилпирролидон, полиэтиленгликоль и т.п.) в водных растворах образуют протяженные участки с системой кооперативных водородных связей, состоящие из 20–50 звеньев [41, 42]. В случае звездообразных сополимеров стабильность образующихся ИПК при значительно меньшей длине взаимодействующих участков обусловлена высокой локальной плотностью взаимодействующих фрагментов в полимерной звезде по сравнению с линейными макромолекулами.

Для выяснения влияния длины цепи ПИПОЗ в звездообразных полимерах на формирование ИПК исследовано взаимодействие поликислот с полимером I, в котором лучи состоят из 16 звеньев ПИПОЗ, в то время как в звезде III степень полимеризации блока ПИПОЗ в полтора раза меньше $N = 11$. На рис. 3 приведена зависимость $\tau_{ВМП}$ участков цепей макромолекул ПАК* или ПМАК* при добавлении полимеров I и III от соотношения взаимодействующих компонентов в растворе. При этом учитывали, что лучи I в отличие от лучей III являются гомополимерными. Соответственно концентрация звеньев изопропилоксазолина, приходящаяся на одну макромолекулу в полимерных звездах, различна, и поэтому зависимость $\tau_{ВМП}$ строили от мольного соотношения [ПИПОЗ] : [СООН].

Анализируя данные рис. 3, можно сделать качественный вывод о том, что в случае сополимера III сродство звеньев ПИПОЗ к ПАК (ПМАК) выше, чем в случае сополимера I. Однако необходимо учесть, что в макромолекулах III группы СООН звеньев ППК, могут образовывать водородные связи как внутри одного луча, так и между соседними лучами; кроме того, возможно образование Н-связей между карбоксильными группами ППК и С=О группами ПИПОЗ, что вызывает бóльшую компактизацию макромолекулы III по сравнению с I (см. табл. 1 и пояснения к ней). Более высокие значения $\tau_{ВМП}$ макромолекул ПАК* (ПМАК*) при взаимодействии с III вызваны большей компактностью образующегося ИПК, что, в случае с ПАК* приводит к появлению опалесценции. В связи с этим вследствие стери-

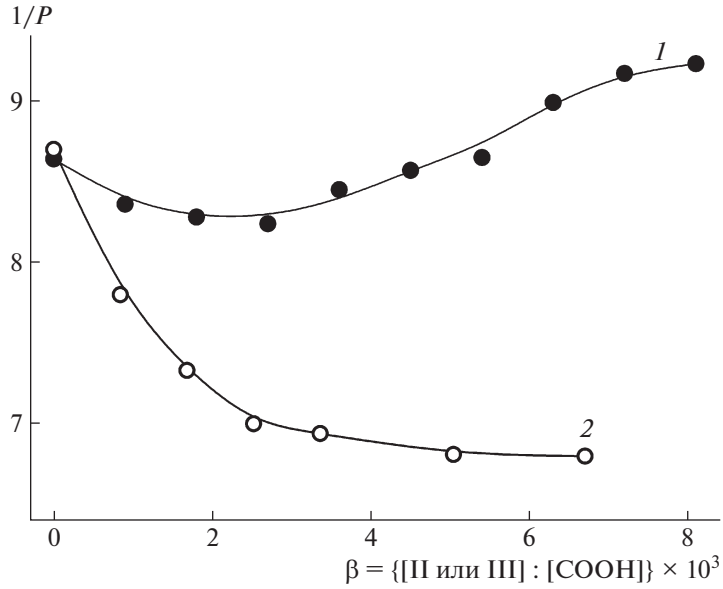



**Рис. 4.** Зависимость $1/P$ раствора ПМАК* при добавлении полимеров II (*1*) и III (*2*) от соотношения числа молекул звездообразного полимера на звено поликислоты.

ческих препятствий связывание поликислотой полимера III происходит при меньших соотношениях [ПИПОЗ] : [COOH].

Выше было отмечено, что наличие компонента ППК в сополимере препятствует взаимодействию полимерной звезды с поликислотами. Для подтверждения данного предположения было исследовано взаимодействие сополимера III с неионизованными макромолекулами ПМАК* и ПВП*. Интерес к ПВП вызван тем, что при взаимодействии с поликарбоновыми кислотами как линейными, так и регулярно привитыми к полимерной цепи он образует ИПК [1, 44]. Обнаружено, что при добавлении к раствору люминесцентно меченого ПВП* раствора образца II люминесцентные характеристики раствора не изменяются, т.е. COOH-группы ППК не взаимодействует с ПВП. Следовательно, внутримолекулярные взаимодействия между образованными блок-сополимером ПИПОЗ–ППК лучами звезды, намного сильнее, чем энергия связи ПВП со звеньями блок-сополимера ППК–ПИПОЗ.

Зависимость $1/P$ раствора макромолекул ПМАК* при добавлении образца II от соотношения [II] : [ПМАК] приведена на рис. 4. Для сравнения в этих же координатах показана аналогичная зависимость для сополимера III. Обращает на себя внимание тот факт, что при малом содержании II незначительно уменьшается $1/P$ (это отражает уменьшение подвижности цепей ПМАК*) по сравнению с аналогичной зависимостью для образца III. При дальнейшем добавлении II к раствору ПМАК* наблюдается рост значений $1/P$, указывающий на увеличение подвижности ПМАК*. Такое изменение параметра $1/P$ для неионизованных макромолекул ПМАК* происходит при изменении полярности их окружения, когда ослабевает гидрофобное притяжение метильных групп. Возможно, взаимодействие между ПМАК и полимером I происходит за счет разрушения гидрофобных доменов поликислоты. Полученные результаты свидетельствуют о том, что порядок подключения блоков к ядру каликсарена оказывает существенное влияние на способность звездообразного сополимера к комплексообразованию. В значительной степени эта способность определяется конкуренцией внутримолекулярных взаимодействий между блоками лучей и межмолекулярными взаимодействиями с комплементарным полимером с молекулами растворителя (сольватации) “внешнего” блока.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при взаимодействии карбоновых поликислот со звездообразными полимерами с центральным ядром *трет*-бутилкаликс-[8]-арена, модифицированным по верхнему ободу лучами полиалкилоксазолинов, формируются ИПК. Их надмолекулярная структура стабилизирована протяженными участками Н-связей между карбоксильными группами макромолекул поликислоты и группами C=O лучей звездообразных полимеров. Высокая локальная концентрация звеньев ПИПОЗ в звезде обеспечивает стабильность комплекса при относительно малой (по сравнению с ИПК, образованными линейными макромолекулами) длине взаимодействующих компонентов. Число макромолекул звездообразного полимера, связанных макромолекулой поликислоты, зависит от химического строения полиоксазолинового фрагмента и способа его присоединения к каликсареновому ядру. Образующиеся ИПК представляют интерес при созда-

нии молекулярных контейнеров для гидрофобных низкомолекулярных соединений, в разработке мембранных технологий, при моделировании процессов самосборки на полимерной матрице высокомолекулярных природных и синтетических соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 18-03-00356).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Hydrogen-bonded Interpolymer Complexes*. Formation, Structure and Applications / Ed. by *V. Khutoryanskiy, G. Staikos*. Singapore: World Scientific, 2009.
2. *Pergushov D.V., Zezin A.A., Zezin A.B., Müller A.H.E.* // Adv. Polym. Sci. 2014. V. 255. P. 173.
3. *Khutoryanskiy V.V.* // Int. J. Pharm. 2007. V. 334. № 1–2. P. 15.
4. *Kononova S.V., Volod'ko A.V., Petrova V.A., Kruchinina E.V., Baklagina Y.G., Chusovitin E.A., Skorik Y.A.* // Carbohydr. Polym. 2018. V. 181. P. 86.
5. *Sybachin A.V., Lokova A.Y., Spiridonov V.V., Novoskol'tseva O.A., Shtykova E.V., Samoshin V.V., Migulin V. A., Yaroslavov A.A.* // Polymer Science A. 2019. V. 61. № 3. P. 308.
6. *Sybachin A.V., Zaborova O.V., Pergushov D.V., Zezin A.B., Plamper F.A., Müller A.H.E., Kesselman E., Schmidt J., Talmon Y., Menger F.M., Yaroslavov A.A.* // Polymer. 2016. V. 93. P. 198.
7. *Zhulina E.B., Borisov O.V.* // ACS Macromol. Lett. 2013. V. 2. № 4. P. 292.
8. *Hebbeker P., Plamper F., Schneider S.* // Macromol. Theory Simul. 2018. V. 27. P.1800033.
9. *Hebbeker P., Langen T., Plamper F., Schneider S.* // J. Phys. Chem. B. 2018. V. 122. № 17. P. 4729.
10. *Hebbeker P., Steinschulte A., Schneider S., Okuda J., Möller M., Plamper F.A, Schneider S.* // Macromolecules. 2016. V. 49. № 22. P. 8748.
11. *Plamper F.A., Gelissen A.P., Timper J., Wolf A., Zezin A.B., Richtering W., Tenhu H., Simon U., Mayer J., Borisov O.V., Pergushov D.V.* // Macromol. Rapid Commun. 2013. V. 34. № 10. P. 855.
12. *Netopilik M., Janata M., Svitakova R., Trhlikova O., Berek D., Macova E., Limpouchova Z., Prochazka K.* // J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol. 2016. V. 39. № 1. P. 50.
13. *Hoogenboom R., Schlaad H.* // Polym. Chem. 2017. V. 8. № 1. P. 24.
14. *Luxenhofer R., Han Y., Schulz A., Tong J., He Z., Kabanov A.V., Jordan R.* // Macromol. Rapid Commun. 2012. V. 33. № 19. P. 1724.
15. *Tenkovtsev A.V., Amirova A.I., Filippov A.P.* // Temperature-responsive Polymers: Chemistry, Properties and Applications/ Ed. by *Vitaliy Khutoryanskiy, Theoni Georgiou*. New York: Wiley, 2018. Ch. 3. P. 67.
16. *Kowalczuk A., Kronek J., Bosowska K., Trzebicka B., Dworak A.* // Polym. Int. 2011. V. 60. № 7. P. 1001.
17. *Dimitrov I., Trzebicka B., Müller A.H.E., Dworak A., Tsvetanov C.B.* // Prog. Polym. Sci. 2007. V. 32. № 11. P. 1275.
18. *Kirile T.U., Kurlykin M.P., Ten'kovtsev A.V., Filippov A.P.* // Polymer Science A. 2017. V. 59. № 6. P. 826.
19. *Sezonenko T., Qiu X.-P., Winnik F.M., Sato T.* // Macromolecules. 2019. V. 52. № 1. P. 935.
20. *Amirova A., Tobolina A., Kirila T., Blokhin A., Razina A., Tenkovtsev A., Filippov A.* // Int. J. Polym. Anal. Charact. 2018. V. 23. № 3. P. 278.
21. *Plet L., Delecourt G., Hanafi M., Pantoustier N., Pembouong G., Midoux P., Bennevault V., Guégan P.* // Eur. Polym. J. 2020. V. 5. № 109323.
22. *Pereira G., Huin C., Morariu S., Bennevault-Celton V., Guegan P.* // Aust. J. Chem. 2012. V. 65. № 8. P. 1145.
23. *Kirile T., Smirnova A., Kurlykin M., Te'nkovtsev A., Filippov A.* // Colloid. Polym. Sci. 2020. V. 298. № 6. P. 535.
24. *Amirova A., Rodchenko S., Makhmudova Z., Cherkaev G., Milenin S., Tatarinova E., Kurlyki M., Tenkovtsev A., Filippov A.* // Macromol. Chem. Phys. 2017. V. 218. P.1600387.
25. *Nekrasova T.N., Pautov V.D., Anan'eva T.D., Imanbaev R.T., Smyslov R.Yu., Ten'kovtsev A.V.* // Polymer Science A. 2015. V. 57. № 1. P. 6.
26. *Anufrieva E.V., Birstein T.M., Nekrasova T.N., Ptitsyn O.B., Sheveleva T.V.* // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1968. V. 16. № 6. P. 3519.
27. *Anufrieva E.V.* // Pure Appl. Chem. 1982. V. 54. № 2. P. 533.
28. Fluorescence Studies of Polymer Containing Systems / Ed. by *K. Prochazka*. 2016. V. 16. P. 306.
29. *Pautov V.D., Nekrasova T.N., Anan'eva T.D., Smyslov R.Y.* // Temperature-responsive Polymers: Chemistry, Properties and Applications/ Ed. by *Vitaliy Khutoryanskiy, Theoni Georgiou*. Wiley, 2018. Ch. 10 P. 249.
30. *Anufrieva E.V., Gotlib Yu.Ya.* // Adv. Polym. Sci. 1981. V. 40. P. 1.
31. *Witte H., Seeliger W.* // Liebigs Ann. Chem. 1974. V. 6. P. 996.
32. *Vergaelen B.D., Monnery S., Catak J., van Hest C.M., van Speybroeck V., Hoogenboom R.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2015. V. 53. P. 2649.
33. *Krakovyak M.G., Anufrieva E.V., Lushchik V.B., Selekhov N.S.* // J. Macromol. Sci. A . 1978. V. 12. № 6. P. 678.
34. *Blokhin A.N., Razina A.B., Ten'kovtsev A.V.* // Polymer Science. B. 2018. V. 60. № 3. P. 221.
35. *Tenkovtsev A.V., Trofimov A.E., Shcherbinskaya L.I.* // Polymer Science B. 2012. V. 54. № 3–4. P. 142.
36. *Краковяк М.Г., Ануфриева Е.В., Скороходов С.С.* // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 11. С.2499.
37. *Anufrieva Ye.V., Kirpach A.B., Krakovyak M.G., Anan'eva T.D., Lushchik V.B.* // Polymer Science A. 2001. V. 43. № 7. P. 689.
38. *Краковяк М.Г., Лущик В.Б., Ананьева Т.Д., Панарин Е.Ф., Соловский М.В., Горбунова О.П., Гаврилова И.И., Кирш Ю.Э., Паутов В.Д., Рамазанова М.Р., Ануфриева Е.В.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 3. С.598.
39. *Kurlykin M.P., Razina A.B., Ten'kovtsev A.V.* // Polymer Science B. 2015. V. 57. № 5. P. 395.
40. *Kirile T.Yu., Kurlykin M.P., Ten'kovtsev A.V., Filippov A.P.* // Polymer Science A. 2018. V. 60. № 3. P. 249.
41. *Кабанов В.А., Писов И.М.* // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 2. С. 243.
42. *Литманович А.А., Сусь Т.А., Карапутадзе Т.М., Кирш Ю.Э., Писов И.М.* // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 3. С. 236.
43. *Albert A., Serjeant E.P.* // Ionization Constants of Acids & Bases. New York: Wiley, 1962. P.179.
44. *Nekrasova T.N., Pautov V.D., Anan'eva T.D., Meleshko T.K., Ivanov I.V., Yakimansky A.V.* // Polymer Science C. 2018. V. 60. № 1. P. 172.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б, 2021, том 63, № 2, с. 122–130

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ

УДК 541(49+64)

# КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИСТИРОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ И ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА

© 2021 г. П. И. Ветошева[a,b], В. О. Бодаев[a], О. А. Пышкина[a,*], Е. А. Литманович[a], В. Г. Сергеев[a]

[a] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы, Россия

[b] Автономная некоммерческая образовательная организация высшего образования
"Сколковский институт науки и технологий"
143026 Москва, Московская область, Большой бульвар, 30, Россия

*e-mail: pyshkina@genebee.msu.ru

Поступила в редакцию 02.11.2020 г.
После доработки 07.12.2020 г.
Принята к публикации 11.12.2020 г.

Изучено комплексообразование в водных бессолевых полуразбавленных растворах полистиролсульфокислоты и полиэтиленоксида, приводящее к образованию растворимых комплексов полистиролсульфокислота–полиэтиленоксид. Показано, что взаимодействие компонентов в таких комплексах значительно ослабевает с ростом температуры, а также с уменьшением длины цепи полиэтиленоксида. Методами вискозиметрии и светорассеяния установлено, что в разбавленных водных и водно-солевых растворах комплексы между полистиролсульфокислотой и полиэтиленоксидом не образуются и система представляет собой совместимую смесь полимеров в общем растворителе.

**DOI:** 10.31857/S2308113921020108

## ВВЕДЕНИЕ

В последнее время большой интерес вызывают интерполимерные комплексы, стабилизированные связями, отличающимися от кулоновских, такими как водородные и ион-дипольные связи [1, 2], поскольку их можно использовать в качестве pH- и термочувствительных компонентов при разработке микрокапсул, наночастиц, гидрогелей с контролируемым высвобождением, а также как полимерные электролитные мембраны [3]. Комплексы, стабилизированные водородными связями, образуются между полимерами, имеющими донор протона (как правило, поликислоты) и неионогенным полимером, содержащим в основной цепи сильный акцептор водорода. Среди водорастворимых неионогенных полимеров, которые изучали с точки зрения комплексообразования с поликислотами, можно выделить следующие группы: полимеры, содержащие эфирные группы в основной цепи (например, ПЭО, ППО) или в боковых заместителях (поливинилметиловый эфир); полимеры, содержащие лактамные группы, такие как поливинилпирролидон, поливинилкапролактам; акриловые полимеры (полиакриламид, полиизопропилакриламид); полимерные спирты (ПВС); другие синтетические полимеры, такие как полиэтилоксазолин, поли(N-ацетилиминоэтилен); полисахариды [4–11]. Кроме того, примеры доноров водорода в основном ограничены различными поликарбоновыми кислотами, исключение составляют те, которые содержат полифенол, полиспирты и полианилин [12, 13].

Образование комплексов на основе поликислот возможно только в кислых средах (pH < 7). Это обусловлено следующими причинами: кислота должна быть протонирована для образования водородной связи; электростатическое отталкивание между депротонированными кислотными остатками дестабилизирует интерполимерные комплексы (**ИПК**). Сульфоновые кислоты в отличие от карбоновых являются очень сильными и полностью диссоциируют даже в присутствии следов воды. Несмотря на это, в работе [14] была показана возможность формирования стехиометричных водонерастворимых комплексов между некоторыми полисульфокислотами и ПЭО в разбавленных водных растворах. Экспериментально образование комплекса между ПЭО и полистиролсульфоновой кислотой, а также фторированной полисульфокислотой (торговое название Nafion) было подтверждено измерением мутности и ИК-спектроскопией. В работе показано, что ПЭО образует комплексы с полистиролсульфо-

новой кислотой разной молекулярной массы при pH < 0.5. Такое неожиданное взаимодействие объясняется силой водородной связи между сульфогруппой и эфиром, которая стабилизирует ИПК за счет смещения кислотно-основного равновесия.

Показано, что свойства комплексов, образованных за счет водородных связей, можно регулировать за счет незначительных изменений начальных параметров и что при комплексообразовании происходит значительное изменение гидродинамических свойств растворов; это придает таким системам интерес для использования во многих практических задачах [15–17].

В настоящей работе исследовано комплексообразование в водных растворах ПССК и ПЭО в различных концентрационных режимах, при разной ионной силе растворов и молекулярной массе ПЭО (ПЭГ).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поли(4-стиролсульфокислоту) (**ПССК**, $M_w = 7.5 \times 10^4$, "Sigma Aldrich"), полиэтиленоксид (**ПЭО**, $M_w = 40000$, "Aldrich"), полиэтиленгликоль (**ПЭГ**, $M_w = 2000$, "Aldrich") использовали без предварительной очистки. Для приготовления растворов брали бидистиллированную воду, деионизированную системой ионообменных колонок "MilliQ" ("Millipore", США). Для приготовления солевых растворов использовали хлорид натрия ("Химреактив", Россия).

Раствор $ПЭО_{40000}$ заданной массовой концентрации приготавливали растворением навески в течение 1 суток в рассчитанном объеме воды или 0.1 М раствора NaCl. Водный раствор ПССК заданной концентрации готовили разбавлением коммерческого 18 мас. % раствора. Для приготовления раствора ПССК в 0.1 М NaCl коммерческий 18 мас. % раствор сначала разбавляли в 2 раза 0.2 М раствором NaCl, а затем к полученному раствору добавляли 0.1 М NaCl до заданной концентрации. Водный раствор $ПЭГ_{2000}$ заданной массовой концентрации готовили растворением навески в течение 1 суток в рассчитанном объеме воды. Водный раствор ПССК заданной концентрации готовили разбавлением коммерческого 18 мас. % раствора.

Водные растворы ПССК–$ПЭО_{40000}$ с заданным соотношением $Z = (n(ПЭО_{40000}))/(n(ПЭО_{40000}) + n(ПССК))$ ($Z = 0$, 0.32, 0.59, 0.81, 0.91, 0.98, 1.0) приготавливали смешением разных объемов водных растворов $ПЭО_{40000}$ и ПССК одинаковой массовой концентрации при собственных pH исходных компонентов. Водные растворы ПССК–$ПЭГ_{2000}$ готовили аналогичным образом. Солевые растворы комплексов и смесей приготавливали смешением растворов $ПЭО_{40000}$ и ПССК в 0.1 М NaCl.

Относительную вязкость растворов $\eta_{отн}$ определяли в капиллярном вискозиметре Уббелоде с подвешенным мениском, время истечения растворителя $t_0 = 47$ с (25°C). Перед измерением образцы термостатировали в течение 15 мин, температуру в ячейке поддерживали с точностью ±0.2°C.

Динамическую вязкость рассчитывали, как $\eta = \frac{t\eta_0}{t_0}$, где $t$ – время истечения раствора, $\eta_0$ – вязкость растворителя (воды) при данной температуре.

Удельную $\eta_{уд}$ и приведенную вязкость $\eta_{пр}$ находили по формулам

$$\eta_{уд} = \eta_{отд} - 1, \quad \eta_{пр} = \frac{\eta_{отд} - 1}{C},$$

($C$ – концентрация раствора, г/дл).

Статическое и динамическое светорассеяние измеряли на спектрометре "Photocor Complex" ("Photocor Instruments", Россия), оснащенном He–Ne-лазером с мощностью 10 мВ ($\lambda = 633$ нм). Исследуемые растворы предварительно дважды фильтровали через фильтры Durapore® ("Millipore" США, гидрофилизованный тефлон, диаметр пор 0.22 мкм). Интенсивность рассеяния в экспериментах по статическому рассеянию усредняли по десяти независимым измерениям. Молекулярные массы ПССК, ПЭО и их смеси определяли при угле рассеяния 90°; результаты обрабатывали с использованием уравнения Дебая

$$KC/R_\Theta = 1/M_W + 2A_2C,$$

где оптическая постоянная раствора $K = \frac{4\pi^2 n^2 \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2}{\lambda_0^4 N_A}$, $R_\Theta$ – отношение Рэлея, $C$ – концентрация, $A_2$ – второй вириальный коэффициент. Погрешность определения молекулярных масс не превышала 5%.

Инкременты показателя преломления растворов $\partial n/\partial c$ находили с использованием дифференциального рефрактометра "Optilab T-Rex" ("Wyatt", США) при $\lambda = 633$ нм, погрешность составляла 0.4–1.1%.

Корреляционные функции флуктуаций интенсивности рассеянного света в исследовании динамического светорассеяния измеряли с помощью 288-канального коррелятора "Photocor-FC" с псевдокросскорреляционной системой счета фотонов ("Photocor Instruments", Россия). Данные обрабатывали программным обеспечением DynaLS. Гидродинамические радиусы макромолекул рассчитывали по коэффициентам диффузии с использованием уравнения Эйнштейна–Стокса

$$R_h = \frac{kT}{6\pi\eta_0 D},$$

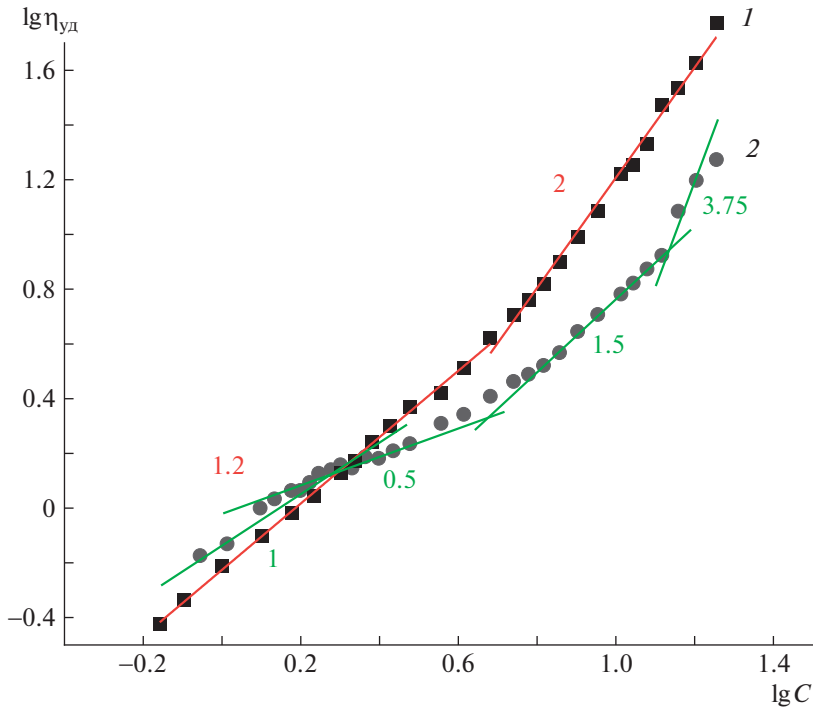



**Рис. 1.** Зависимость логарифма удельной вязкости ПЭО$_{40000}$ (*1*) и ПССК (*2*) от логарифма концентрации. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

в котором $k$ – постоянная Больцмана, $\eta_0$ – вязкость растворителя, $D$ – коэффициент диффузии.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из литературных данных известно, что строение и свойства растворов интерполимерных комплексов в большинстве случаев зависят от концентрационного режима, в котором они находятся [18]. В разбавленных растворах такие комплексы обычно образуют индивидуальные частицы, а в полуразбавленных – межмолекулярные агрегаты, образующие сетку зацеплений. В связи с этим перед изучением комплексообразования в системе ПССК–ПЭО$_{40000}$ сначала находили границы концентрационных режимов отдельных компонентов ПССК и ПЭО$_{40000}$, а также смеси состава $Z = 0.81$. Границы концентрационных режимов в растворах исходных полимеров и смеси определяли методом капиллярной вискозиметрии (рис. 1, 2). Растворы полимеров и их смеси готовили в воде в отсутствие низкомолекулярного электролита. ПЭО – неионогенный полимер, а ПССК в этих условиях – отрицательно заряженный полиэлектролит.

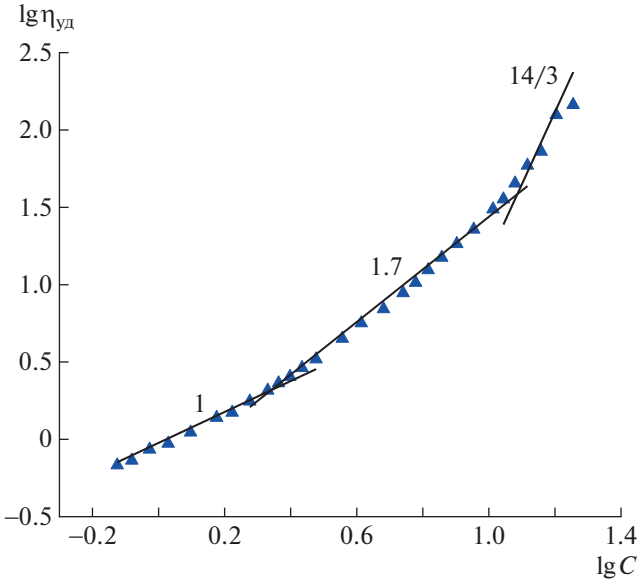



**Рис. 2.** Зависимость логарифма удельной вязкости смеси ПССК и ПЭО$_{40000}$ ($Z = 0.81$) от логарифма концентрации.

Концентрационная зависимость удельной вязкости в логарифмических координатах для ПЭО$_{40000}$ (рис. 1, кривая *1*) состоит из двух линейных участков. Начальный участок ($C < 3.6\%$) имеет угловой наклон 1.2, т.е. в данном диапазоне концентраций $\eta_{уд} \propto C^{1.2}$, что, согласно скейлинговой модели [19], соответствует разбавленному раствору неионогенного полимера. Концентрация, при которой происходит изменение наклона зависимости, соответствует концентрации кроссовера $C^*$ (табл. 1). Угловой наклон второго линейного участка ($3.6 < C \leq 18\%$) равен двум. Скей-

**Таблица 1.** Границы концентрационных режимов для $ПЭО_{40000}$, ПССК и смеси ПССК и ПЭО ($Z = 0.81$)

| Образец | $C^*$, мас. % | $C_e$, мас. % | $C_d$, мас. % |
|---|---|---|---|
| $ПЭО_{40000}$ | 3.6 | >18 | – |
| ПССК | 1.3 | 6.6 | 13 |
| ПССК–$ПЭО_{40000}$ | 1.1 | 2.3 | 12 |

Примечание. Концентрации $C < C^*$ соответствуют разбавленному режиму раствора, в интервале $C^* < C < C_e$ режим раствора полуразбавленный без зацеплений, при $C > C_e$ реализуется полуразбавленный режим с сеткой зацеплений.

линговое соотношение $\eta_{уд} \propto C^2$ соответствует полуразбавленному режиму раствора без сетки зацеплений для незаряженного полимера. Важно отметить, что в исследованном нами интервале концентраций, вплоть до $C = 18\%$, сетка зацеплений в растворах $ПЭО_{40000}$ не образуется.

Концентрационная зависимость удельной вязкости растворов ПССК (рис. 1, кривая *2*) состоит из четырех участков и полностью соответствует скейлинговому описанию растворов полиэлектролитов [20, 21]. В области низких концентраций ($C < 1.8\%$) $\eta_{уд} \propto C^1$, что характерно для разбавленного раствора полиэлектролита в присутствии соли. Несмотря на то, что эксперимент был проведен без добавления низкомолекулярного электролита, незначительное содержание остаточных солей в исходном растворе ПССК создает ненулевую ионную силу раствора. Эффект проявляется только при очень низких концентрациях полиэлектролита, при повышении концентрации вклад собственных противоионов его нивелирует. На втором участке ($1.8 < C < 6.6\%$) $\eta_{уд} \propto C^{0.5}$, такой показатель степени совпадает со значениями скейлинговой модели для полуразбавленного раствора полиэлектролита без сетки зацеплений. Смена углового наклона после этого участка кривой отвечает концентрации образования зацеплений $C_e$. В интервале концентраций $6.6 < C < 12\%$ $\eta_{уд} \propto C^{1.5}$, что соответствует полуразбавленному режиму с сеткой зацеплений. В области высоких концентраций (>13%) $\eta_{уд} \propto C^{3.75}$, что, согласно скейлинговой модели, соответствует полуразбавленному режиму раствора полиэлектролита с сеткой зацеплений в хорошем растворителе в условиях полного подавления электростатических взаимодействий.

Зависимость для раствора смеси ПССК и $ПЭО_{40000}$, $Z = 0.81$ (рис. 2), отличается как от данных для $ПЭО_{40000}$, так и от результатов для ПССК. Начальный участок ($C < 2.3\%$) имеет такой же угловой наклон, как и зависимость ПССК, т.е. отвечает разбавленному раствору полиэлектролита при ненулевой ионной силе. Участок с наклоном 0.5, соответствующий полуразбавленному режиму для полиэлектролитов без сетки зацеплений, исчезает, что указывает на возможное взаимодействие между ПССК и $ПЭО_{40000}$. На втором участке ($2.3 < C < 12\%$) угловой наклон составляет 1.7, этот концентрационный интервал можно интерпретировать как полуразбавленный режим для полиэлектролита с сеткой зацеплений. В области высоких концентраций ($C > 12\%$) $\eta_{уд} \propto C^{14/3}$, что соответствует полуразбавленному раствору полиэлектролита с сеткой зацеплений при полном экранировании электростатических взаимодействий в θ-растворителе. Границы концентрационных режимов представлены в табл. 1.

При смешении двух полимеров разной химической природы в общем растворителе реализуется один из трех вариантов: совместимость (система представляет собой смесь невзаимодействующих компонентов, в которой не наблюдается фазового разделения), несовместимость (сопровождающуюся разделением на фазы, каждая из которых обогащена одним из полимеров) или взаимодействие (в данном случае в растворе образуется интерполимерный комплекс). Для комплексов полиакриловой кислоты с ПЭО, поливинилкапролактамом, поливиниловыми эфирами гликолей и эфирами целлюлозы [6, 22, 23] в разбавленных растворах было установлено значение $pH_{кр}$, ниже которого происходит осаждение ИПК из раствора. Выше $pH_{кр}$ комплекс существует в растворе в виде гидрофильных растворимых ассоциатов. При $pH > pH_{кр}$ вязкость раствора резко возрастает вследствие разрушения компактной структуры ИПК. Иногда также выделяют $pH_{кр\,2}$, выше которого комплекс разрушается и полимеры сосуществуют в растворе как индивидуальные компоненты. Тогда в области $pH < pH_{кр\,1}$ интерполимерный комплекс существует в виде компактных гидрофобных агрегатов, а в области $pH_{кр\,1} < pH < pH_{кр\,2}$ в виде гидрофильных ассоциатов, в области $pH > pH_{кр\,2}$ взаимодействия не происходит. Таким образом, интерполимерный комплекс (классический ИПК) образован кооперативной системой водородных связей, способствующей компактизации объема взаимодействующих (взаимопроникающих) клубков комплементарных макромолекул (модель “застежка-молния” с дефектами). Гидрофильный ассоциат формируется при участии значительно меньшего количества водородных связей, чем ИПК, при этом макромолекулы ПАК, включенные в состав ассоциата, имеют большую степень ионизации, чем макромолекулы ПАК, образующие обычный ИПК. Формирование интерполимерного гидрофильного ассоциата не сопровождается компактизацией взаимодействующих макроклубков.

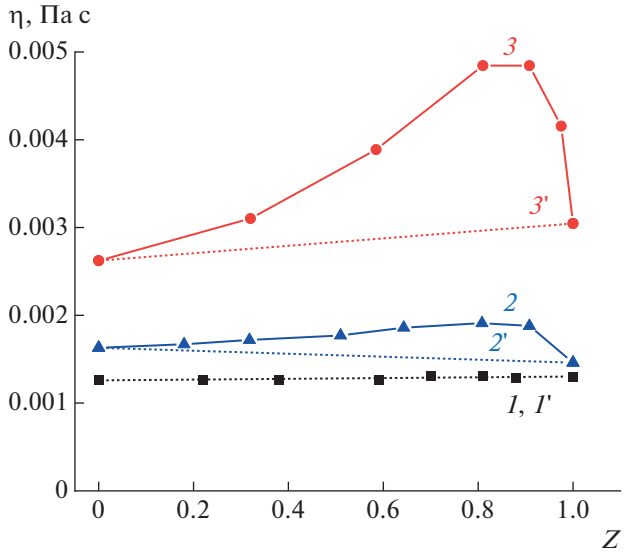
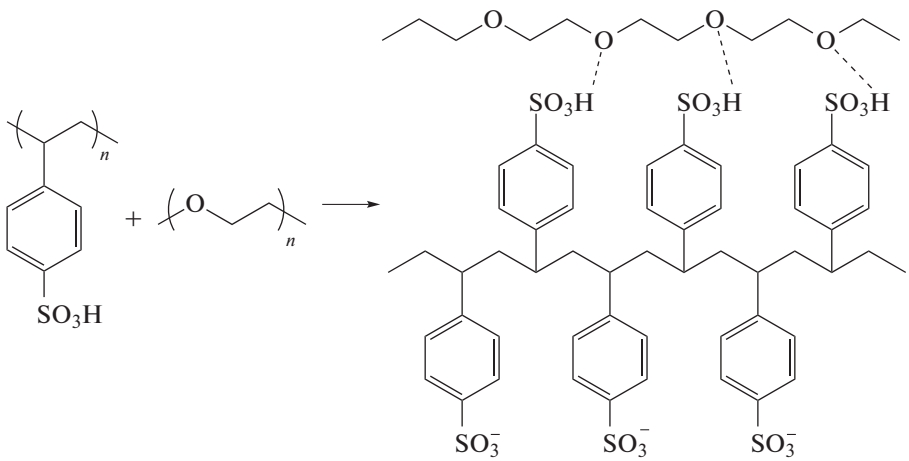



**Рис. 3.** Зависимости динамической вязкости смесей ПССК и $ПЭО_{40000}$ при концентрации 0.5 (*1*), 1 (*2*) и 3% (*3*) и соответствующие зависимости аддитивной вязкости смесей ПССК и $ПЭО_{40000}$ при концентрации 0.5 (*1'*), 1 (*2'*) и 3% (*3'*) от состава смеси *Z*.

Следует отметить, что растворы смесей ПССК–$ПЭО_{40000}$, ПССК–$ПЭГ_{2000}$ и ПССNa–$ПЭО_{40000}$ во всем исследованном интервале концентраций и температур остаются прозрачными при любом соотношении полимерных компонентов. Это означает, что несовместимость в исследованных системах не проявляется.

Чтобы выяснить, происходит ли взаимодействие между полимерами в растворе, был использован метод вискозиметрии. В случае отсутствия взаимодействия вязкость смеси должна аддитивно складываться из вязкостей компонентов соответствующей концентрации. Сначала мы исследовали разбавленные растворы исходных компонентов и смесей. На рис. 3 (кривая *1*, квадраты) представлена зависимость динамической вязкости смесей ПССК и $ПЭО_{40000}$ концентрации 0.5 мас. %. Значению $Z = 0$ соответствует 0.5%-ный раствор ПССК, значению $Z = 1$–0.5%-ный раствор ПЭО. Для сравнения на том же рисунке приведена зависимость аддитивной вязкости от состава смеси, рассчитанная в предположении отсутствия взаимодействий по алгоритму [24] (рис. 3, кривая *1'*).

Как видно, динамическая вязкость смеси (рис. 3, кривая *1*) практически не отличается от аддитивности (рис. 3, кривая *1'*), что свидетельствует об отсутствии взаимодействия двух полимеров при концентрации 0.5%, т.е. в режиме разбавленных растворов. При повышении концентрации до 1 мас. % (рис. 3, кривая *2*), что близко к концентрации кроссовера для смеси ПССК и $ПЭО_{40000}$ состава $Z = 0.8$, наблюдается незначительное положительное отклонение от аддитивности. Это указывает на появление взаимодействия между компонентами смеси с образованием растворимых комплексов. И, как следует из рис. 3 (кривая *3*), в полуразбавленных растворах (3%), динамическая вязкость смеси значительно увеличивается при возрастании *Z* от нуля до ~ 0.8, остается практически постоянной при повышении *Z* до 0.9, а затем заметно уменьшается при дальнейшем увеличении *Z* до 1. Другими словами, наблюдается существенное положительное отклонение от аддитивности (рис. 3, кривая *3'*), которое свидетельствует о взаимодействии двух полимеров в системе. Наибольшее отклонение от аддитивности происходит при составах смеси $Z = 0.8$–0.9, что соответствует максимальной степени связывания полимерных компонентов. Подобное взаимодействие может осуществляться за счет комплексообразования между ПССК и $ПЭО_{40000}$ при образовании водородных связей между атомом кислорода в составе цепи ПЭО и атомом водорода в составе сульфогруппы цепи ПССК:



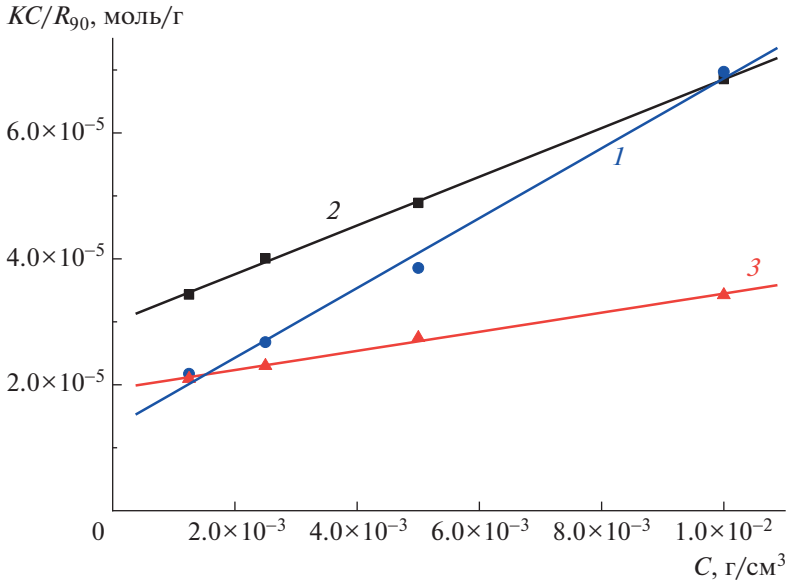
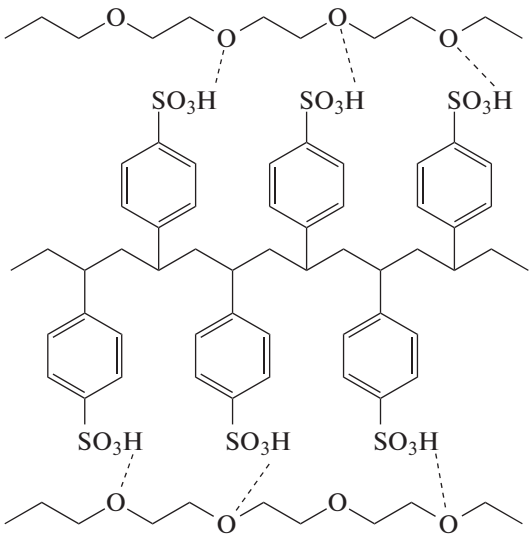



**Рис. 4.** Данные статического светорассеяния для растворов ПССК (*1*), ПЭО$_{40000}$ (*2*) и для смеси ПССК–ПЭО$_{40000}$ (*3*). $Z = 0.81$.

Образование комплексов между ПССК и ПЭО недавно было показано [14], однако только в сильно кислой среде (pH < 0.5) при дополнительном подкислении водных растворов HCl, и только для стехиометричных водонерастворимых комплексов. В настоящей работе впервые детально исследованы водные растворы на основе ПССК и ПЭО без добавления дополнительных подкисляющих агентов (pH ~ 2).

Несмотря на то, что ПССК относится к классу сильных полиэлектролитов, значительная часть сульфогрупп в водных растворах остается неионизованной благодаря эффекту конденсации противоионов [25]. Именно такие недиссоциированные группы способны образовывать водородные связи с атомами кислорода ПЭО, что приводит к формированию комплексов. Состав смесей в области составов $Z \approx 0.8$ соответствует мольному соотношению звеньев [ПЭО] : [ПССК] ≈ 4 : 1. Учитывая степени полимеризации ПЭО$_{40000}$ (≈900) и ПССК (≈400) можно оценить, что при таком составе $Z$ на одну макромолекулу ПССК в среднем приходится две макромолекулы ПЭО$_{40000}$. Избыточные звенья ПЭО$_{40000}$ и ионизованные участки ПССК обеспечивают растворимость комплекса. Ниже схематически показано строение комплекса ПССК–ПЭО с максимальными взаимодействиями.




Методом статического светорассеяния были изучены исходные компоненты ПССК и ПЭО$_{40000}$ и их смесь состава $Z = 0.8$ (рис. 4). Все растворы готовили в 0.1 M NaCl, что позволяло проводить измерения в условиях изоионного разбавления. Концентрации рабочих растворов лежали в интервале 0.125–1 мас. %. Все три зависимости в координатах Дебая ($KC/R_{90}$ от $C$) являются линейными в изученном интервале концентраций. Это позволяет определить среднемассовые молекулярные массы и вторые вириальные коэффициенты растворов (табл. 2).

Чтобы выяснить, существует ли комплекс ПССК–ПЭО$_{40000}$ в разбавленных водно-солевых

**Таблица 2.** Данные статического светорассеяния для $ПЭО_{40000}$, ПССК и ПССК–$ПЭО_{40000}$ ($Z = 0.81$)

| Образец | $M_w \times 10^{-4}$ | $A_2$, моль см$^3$/г$^2$ | $\frac{\partial n}{\partial c}$, см$^3$/г$^1$ |
|---|---|---|---|
| $ПЭО_{40000}$ | 3.36 | $1.93 \times 10^{-3}$ | 0.1323 |
| ПССК | 7.58 | $2.80 \times 10^{-3}$ | 0.2019 |
| ПССК–$ПЭО_{40000}$ | 5.18 | $7.59 \times 10^{-4}$ | 0.1677 |

растворах (концентрация 0.125–1 мас. %, концентрация NaCl 0.1 моль/л), необходимо рассчитать $M_w$ для смеси в предположении отсутствия взаимодействий и сравнить полученную величину с результатом измерений. Смесь состава $Z = 0.81$ содержит равные массовые доли ПССК и $ПЭО_{40000}$, значит, в отсутствие взаимодействий $M_w$ можно рассчитывать как

$$M_{W(\text{расчет})} = \sum \omega_i M_i =$$
$$= \omega_{ПЭО} \cdot M_{ПЭО} + \omega_{ПССК} \cdot M_{ПССК}$$
$$M_{W(\text{расчет})} = \frac{1}{2}(3.36 + 7.58) \times 10^4 = 5.47 \times 10^4$$

Отклонение расчетной величины от измеренной $\frac{\Delta M}{M} = 5\%$ не превышает погрешности метода статического светорассеяния. Инкремент показателя преломления $\frac{\partial n}{\partial c}$ также аддитивно складывается из инкрементов показателей преломления компонентов. Следовательно, в интервале концентраций 1% и ниже в водно-солевой среде комплекс не образуется, и система представляет собой смесь двух полимеров в общем растворителе.

Отсутствие взаимодействия в разбавленном водно-солевом растворе смеси ПССК и $ПЭО_{40000}$ при концентрации 1% было подтверждено методом динамического светорассеяния. Ниже представлены эффективные гидродинамические радиусы клубков в растворах исходных полимеров и их смеси: $R_h = 6 \pm 1$ для $ПЭО_{40000}$ и ПССК, $7 \pm 1$ для ПССК– $ПЭО_{40000}$. Размер клубков в смеси в пределах погрешности метода совпадает с размерами индивидуальных компонентов.

Таким образом, методами вискозиметрии и динамического и статического светорассеяния показано отсутствие взаимодействия в системе ПССК–$ПЭО_{40000}$ в режиме разбавленных растворов как в водной, так и в водно-солевой среде.

Из данных, полученных для комплексов ПАК–ПЭО, стабилизированных водородными связями, известно, что интенсивность взаимодействия в таких комплексах определяется длиной цепи ПЭО [26]: степень связывания в значительной степени уменьшается при снижении молекулярной массы ПЭО вплоть до полного отсутствия комплексообразования. В связи с этим необходимо установить, происходит ли образование комплексов ПССК с короткими цепями ПЭО в полуразбавленных растворах. На рис. 5 приведена зависимость динамической вязкости смесей ПССК и $ПЭГ_{2000}$ от состава $Z$ в сравнении с аналогичной зависимостью для ПССК и $ПЭО_{40000}$.

На зависимости, представленной на рис. 5 (кривая *1*) видно, что для всех смесей ПССК–$ПЭГ_{2000}$, как и для смесей ПССК–$ПЭО_{40000}$, на-

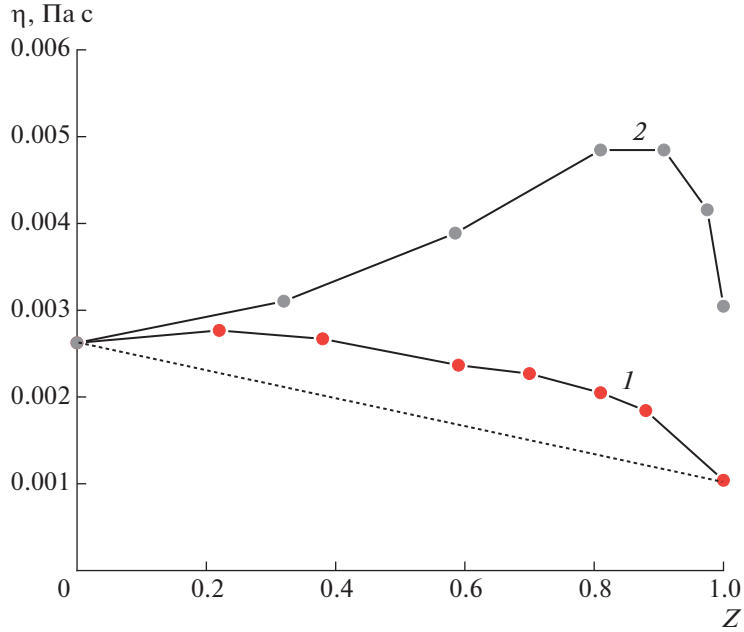



**Рис. 5.** Зависимость динамической вязкости смесей ПССК и $ПЭГ_{2000}$ (*1*) в сравнении с аналогичной зависимостью для ПССК и $ПЭО_{40000}$ (*2*) и зависимостью аддитивной вязкости смесей ПССК и $ПЭГ_{2000}$ от состава смеси $Z$.

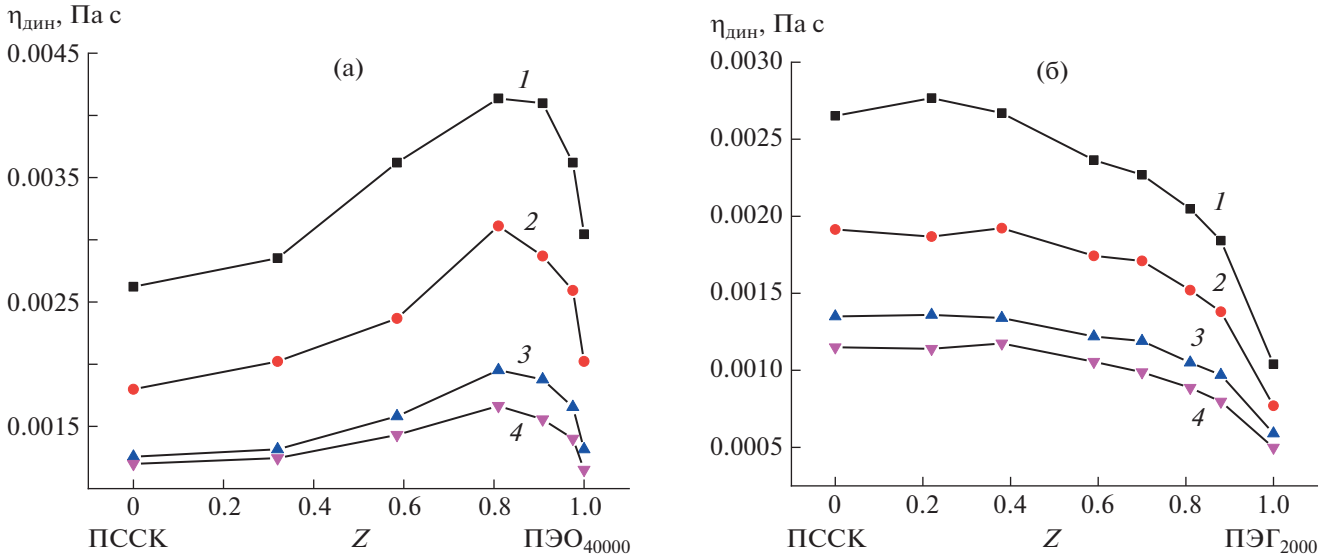


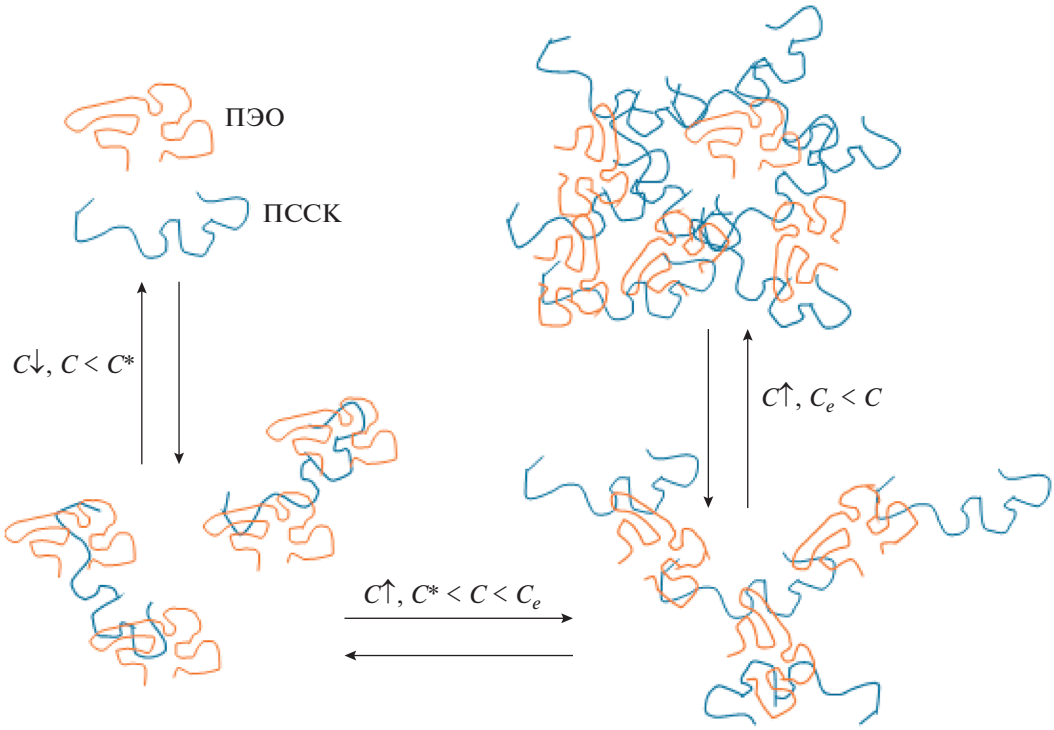

**Рис. 6.** Зависимости вязкости смесей ПССК–$ПЭО_{40000}$ (а) и ПССК–$ПЭГ_{2000}$ (б) от состава при 25 (*1*), 35 (*2*), 50 (*3*) и 60°C (*4*).

блюдается положительное отклонение динамической вязкости от аддитивности, однако оно выражено слабее по сравнению с системой ПССК–$ПЭО_{40000}$. Данный факт свидетельствует о том, что взаимодействия ослабевают, но комплексообразование между ПССК и коротким $ПЭГ_{2000}$ сохраняется. Относительно небольшая величина отклонения от аддитивности не позволяет определить состав смеси, соответствующий максимальному связыванию в системе ПССК–короткоцепной ПЭГ.

Из литературных данных известно, что водородные связи ослабевают при повышении температуры [5], поэтому были измерены зависимости динамической вязкости от состава смеси для комплексов ПССК–$ПЭО_{40000}$ и ПССН–$ПЭГ_{2000}$ (рис. 6) при разной температуре в интервале –60°C.

Для обоих комплексов при увеличении температуры положительное отклонение от аддитивности сохраняется, хотя и становится менее выраженным: это означает, что нагревание вплоть до 60°C не приводит к полному разрушению комплексов несмотря на то, что взаимодействия становятся слабее.

Схема образования и структура комплексов ПССК-ПЭО в различных концентрационных режимах представлена ниже.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, смешение ПССК с ПЭО в водных растворах приводит к образованию растворимых комплексов, максимальное связывание наблюдается при четырехкратном мольном избытке ПЭО. Взаимодействие компонентов существенно ослабевает с ростом температуры, а также с уменьшением длины цепи ПЭО. В полуразбавленном режиме раствора комплекс представляет собой сетку, узлами которой служат цепи ПЭО, связанные водородными связями с соседними клубками ПССК. При понижении концентрации происходит диссоциация комплекса, и в разбавленных водных и водно-солевых растворах система представляет собой совместимую смесь полимеров в общем растворителе. Полученные результаты позволяют предположить возможность аналогичного взаимодействия с другими неионными полимерами, такими как, например, поливиниловый спирт, поливинилпирролидон, полиакриламид, простые эфиры целлюлозы и т.д.

Работа выполнена в рамках проекта “Современные проблемы химии и физикохимии высокомолекулярных соединений” (Госконтракт, регистрационный номер АААА-А16-116031050014-6).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Khutoryanskiy V.V.* // Int. J. Pharm. 2007. V. 334. № 1–2. P. 15.
2. *Soldi V., Wilhelm H.M., Soldi M.D.S., Rodrigues J.R.S., Pires A.T.N., Sierakowski M.R.* // Polym. Int. 2000. V. 49. № 1. P. 81.
3. *Ye Y.-S., Rick J., Hwang B.-J.* //Polymers. 2012. V. 4. P. 913.
4. *Smith K.L., Winslow A.E., Petersen D.E.* // Industr. Eng. Chem. 1959. V. 51. № 11. P. 1361.
5. *Bailey Jr F.E., Lundberg R.D., Callard R.W.* // J. Polym. Sci. A. 1964. V. 2. №. 2. P. 845.
6. *Шайхутдинов Е.М., Мун Г.А.* // Вестн. КазНУ. Сер. хим. 2012. Т. 65. № 1. С. 445.
7. *Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Khutoryanskij V.V.* // Polymer Science B. 2001. V. 43. № 5. P. 146.
8. *Khutoryanskiy V.V., Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Dubolazov A.V.* // Polym. Int. 2004. V. 53. P. 1382.
9. *Wang Y., He J., Aktas S., Sukhishvili S.A., Kalyon D.* // J. Rheol. 2019. V. 61. № 6. P. 1103.
10. *Matsumura Y., Iwai K.* // Polymers. 2019. V. 11. 1196.
11. *Khutoryanskiy V.V., Staikos G.* Hydrogen-Bonded Interpolymer Complexes: Formation, Structure and Applications. Singapore: World Scientific, 2009.
12. *Erel I., Schlaad H., Demirel A.L.* // J. Colloid Interface Sci. 2011. V. 361. P. 477.
13. *Ma S., Yuan Q., Zhang X., Yang S., Xu J.* // Colloids Surf. A. 2015. V. 471. P. 11.
14. *Maldonado L., Debais G., Davia F., De Leo L.P.M., Tagliazucchi M.* // Soft Matter. 2019. V. 15. № 45. P. 9318–9324.
15. *Tsai C.-Yi., Chung C.-H., Hong J.-L.* // ACS Omega. 2018. V. 3. P. 4423.
16. *Hutchins K.M.* // Roy. Soc. Open Sci. 2018. V. 5. P. 180564.
17. *Wang Y., Sukhishvili S.A.* // Soft Matter. 2016. V. 12. P. 8744.
18. *Litmanovich E.A., Kotova E.V., Efremov V.V.* // Colloid Polym. Sci. 2019. V. 297. № 3. P. 371.
19. *Rubinstein M., Colby R.H.* Polymer physics. New York: Oxford Univ. Press, 2003. V. 23.
20. *Boris D.C., Colby R.H.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 17. P. 5746.
21. *Dobrynin A.V., Colby R.H., Rubinstein M.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 6. P. 1859.
22. *Suleimenov I., Shaltykova D., Sedlakova Z., Mun G., Semenyakin N., Kaldybekov D., Obukhova P.* // Appl. Mechanics Materials. 2014. V. 467. P. 58.
23. *Bo Y.J., Khutoryanskiy V.V., Mun G.A., Nurkeeva Z.S.* // Polymer Science A. 2002. V. 44. № 10. P. 1094.
24. *Бартенев Г.М., Вишницкая Л.А.* // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 4. P. 751.
25. *Manning G.S.* // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. № 3. P. 924.
26. *Антипина А.Д., Барановский В.Ю., Паписов И.М., Кабанов В.А.* // А. 1972. Т. 14. № 4. С. 941.

*ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б, 2021, том 63, № 2, с. 131–137*

## ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

*УДК 541.64:547.551*

# ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИ-2-[(2E)-1-МЕТИЛ-2-БУТЕН-1-ИЛ]АНИЛИНА

© 2021 г.
**А. Н. Андриянова[a,b,*], Д. Э. Грибко[a], И. Н. Муллагалиев[a], Р. Б. Салихов[a], А. Г. Мустафин[a,b]**

[a] *Башкирский государственный университет*
*450076 Уфа, ул. Заки Валиди, 32, Россия*

[b] *Уфимский Институт химии УФИЦ Российской академии наук*
*450054 Уфа, пр. Октября, 71, Россия*

**e-mail: an.chem17@gmail.com*

Поступила в редакцию 08.07.2020 г.
После доработки 28.11.2020 г.
Принята к публикации 11.12.2020 г.

Синтезирован новый полимер – поли-2-(1-метилбут-2-ен-1-ил)анилин с использованием допирующих и окисляющих агентов. Рассмотрено влияние условия его получения на физико-химические свойства материалов. Исследованы морфология полимеров с помощью сканирующей электронной микроскопии, растворимость, ИК- и УФ-спектральные характеристики, также обнаружены фотолюминесцентные свойства. Установлена зависимость свойств полимера от природы допирующего агента. Показано, что применение $FeCl_3$ как окислителя позволяет получить материал в допированном виде и с наибольшей интенсивностью люминесценции. Синтезированные полимеры были изучены в качестве активного материала в датчиках влажности.

**DOI:** 10.31857/S2308113921020030

## ВВЕДЕНИЕ

Синтез новых функциональных электропроводящих полимеров привлекателен в научном и прикладном отношении из-за широкого применения их в качестве химических датчиков, топливных элементов, материалов для экранирования электромагнитного излучения, антикоррозионных покрытий [1–3]. Среди известных проводящих высокомолекулярных соединений полианилин (**ПАНИ**) выделяется своей высокой электропроводностью, отличной устойчивостью к окружающей среде и низкой стоимостью синтеза, что делает его перспективным объектом потенциального использования в электрохромных устройствах и светоизлучающих диодах [4, 5]. Как правило, ПАНИ получают путем окислительной полимеризации анилина под действием различных окислителей в присутствии неорганической или органической кислоты в качестве допирующего агента [6]. Однако ПАНИ отличает крайне низкая растворимость в большинстве органических растворителей, что существенно осложняет его применение. Для решения этой проблемы существует несколько подходов: во-первых, допирование ПАНИ неорганическими или органическими кислотами [7], во-вторых, полимеризация замещенных производных анилина [8], в-третьих, полимераналогичные преобразования [9] и, в-четвертых, сополимеризация анилина с соответствующими замещенными анилинами [10, 11]. Следует отметить, что производные ПАНИ с заданными характеристиками могут быть получены только путем тщательного подбора подходящих мономеров, окислителей, допирующего агента и условий проведения синтеза. В частности, морфология выделенного полимера, тесно связанная с его электропроводностью, контролируется синтезом, обработкой полимера, концентрацией и природой допирующего агента [12, 13]. Изменение условий кардинальным образом меняет физико-химические свойства образующегося полимера.

Использование замещенных мономеров анилина с последующим преобразованием их в высокомолекулярное соединение повышает растворимость полимера. Известно, что замещенные ПАНИ с алкильными, алкоксильными, полярными группами проявляют улучшенную растворимость [10, 11]. Важно, что наличие заместителя в ароматическом кольце полимера, содержащего двойную связь, позволяет в дальнейшем провести ряд модификаций, таких как полимераналогичные преобразования с формированием новых функцио-

**Таблица 1.** Условия синтеза образцов

| Образец, № | Кислота (0.2 моль/л) | Окислитель (7.75 ммоля) | Выход, % |
|---|---|---|---|
| 1 | HCl | $FeCl_3$ | 21 |
| 2 | $H_2SO_4$ | $(NH_4)_2S_2O_8$ | 62 |
| 3 | $H_2SO_4$ | $FeCl_3$ | 29 |
| 4 | $HNO_3$ | $(NH_4)_2S_2O_8$ | 74 |
| 5 | $HNO_3$ | $FeCl_3$ | 42 |
| 6 | $HClO_4$ | $(NH_4)_2S_2O_8$ | 53 |
| 7 | $HClO_4$ | $FeCl_3$ | 55 |
| 8 | HCl | $(NH_4)_2S_2O_8$ | 72 |

нальных групп, вступая для этого в реакцию внутримолекулярной циклизации [14].

Целью настоящей работы является синтез нового полимера – поли-2-(1-метилбут-2-ен-1-ил)анилина с применением разных допирующих и окисляющих агентов, а также исследование влияния условия получения на физико-химические свойства полученных материалов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономер 2-(1-метилбут-2-ен-1-ил)анилин получали согласно ранее описанной методике, его ЯМР-спектры идентичны представленным ранее [10, 11].

Все полимерные образцы синтезировали по следующей методике. К раствору 1 г (6.2 ммоля) 2-(1-метилбут-2-ен-1-ил)анилина в 50 мл 0.2 моль/л водного раствора кислоты медленно добавляли раствор окислителя в 50 мл 0.2 моль/л кислоты (табл. 1) при комнатной температуре и постоянном перемешивании. Мольное соотношение мономер: окислитель для всех образцов составляло 1.0 : 1.25. Полимеризацию вели в течение 24 ч также при комнатной температуре и постоянном перемешивании. Для удаления побочных продуктов, таких как сульфат аммония, серная кислота, полимер многократно промывали дистиллированной водой и спиртом. Затем, отфильтрованный полимерный порошок сушили при 40°C в течение 3 ч. Спектральные характеристики соответствовали описанным ранее [10, 12].

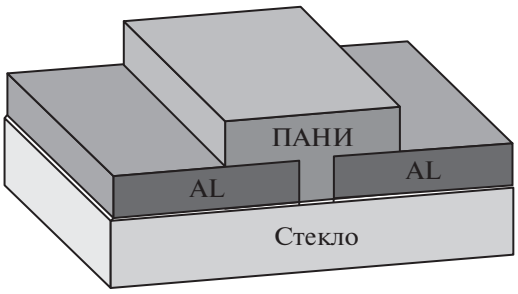



**Рис. 1.** Схема резистивного датчика.

ИК-спектры в виде таблеток с KBr записывали на приборе “IR-Prestige-21 Shimadzu”. УФ-спектры регистрировали на спектрофотометре “2600 Shimadzu” в растворе ДМСО, N-метилпирролидона, $CHCl_3$ при 25°C в диапазоне длины волн от 190 до 900 нм, в кварцевой кювете толщиной 1 см. Флуоресцентный спектральный анализ осуществляли на спектрофлюорофотометре “RF-5301 PC Shimadzu” в растворе ДМСО при комнатной температуре. Квантовый выход рассчитывали по формуле:

$$\varphi_f = \varphi_{ref} \frac{A_{ref}}{A_f} \frac{D_f}{D_{ref}},$$

где $\varphi_{ref}$ – относительный квантовый выход антрацена в растворе ацетонитрила (0.27) [20]; $A_{ref}$, $A_f$ – оптическая плотность антрацена и исследуемого образца соответственно; $D_{ref}$, $D_f$ – измеренная интегральная интенсивность флуоресценции.

Микроструктуру наночастиц исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения “Tescan Mira 3 LMH” (**СЭМ**) при ускоряющем напряжении 10 кВ и вакууме ~$10^{-3}$ Па. Термогравиметрический анализ выполняли на приборе “Netzsch STA 449 F3 Jupiter” в атмосфере азота (250 мл мин$^{-1}$). Чувствительность прибора составляла 0.001 мг. Образец массой 10 мг нагревали в диапазоне от 25 до 900°C при скорости нагревания 5 град/ мин$^{-1}$.

В резистивных датчиках (рис. 1) в качестве подложки использовали стекло. Так, на стеклянную пластину сверху наносили алюминиевые электроды методом термического распыления в вакуумной камере на установке “ВУП-5” толщиной ~400 нм, зазор создавали с помощью теневой маски. В область зазора между электродами в 200 мкм наносили пленку производных ПАНИ методом центрифугирования из раствора ДМФА (0.1 г/мл). Полученный слой подвергали термическому отжигу для удаления остатков растворителя путем нагревания до 110°C в течение 20–25 мин.

В экспериментах для измерений использовали блоки питания “Mastech” и “DC Power Supply HY3005D-2”, вольтметр универсальный “B7-21”, цифровой термометр гигрометр “RST Q317” для измерения температуры, амперметром служил мультиметр “APPA107N”, толщину тонких полимерных пленок контролировали путем анализа АСМ-изображений, представленных с помощью “Наноскан 3D”.

Градуировку датчиков относительной влажности воздуха осуществляли электронным гигрометром (1) в специальной камере (рис. 2) с кон-

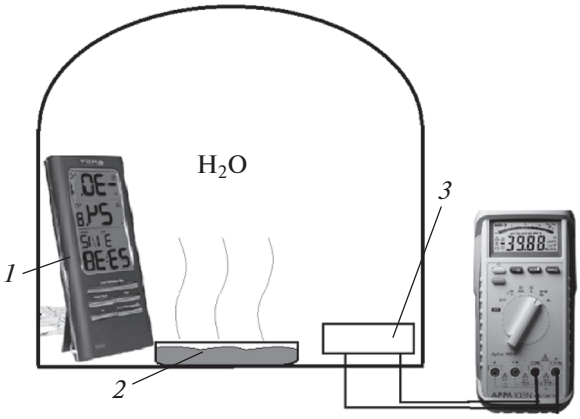



**Рис. 2.** Градуировка датчика влажности: *1* – электронный гигрометр, *2* – емкость с водой, *3* – полимерный пленочный датчик влажности и мультиметр для измерения емкости.

тролируемой влажностью. В камеру помещали сосуд с водой (2), после чего при определенных значениях влажности снимали значения выходного сигнала. Скорость роста влажности составляла ~0.1% в минуту.

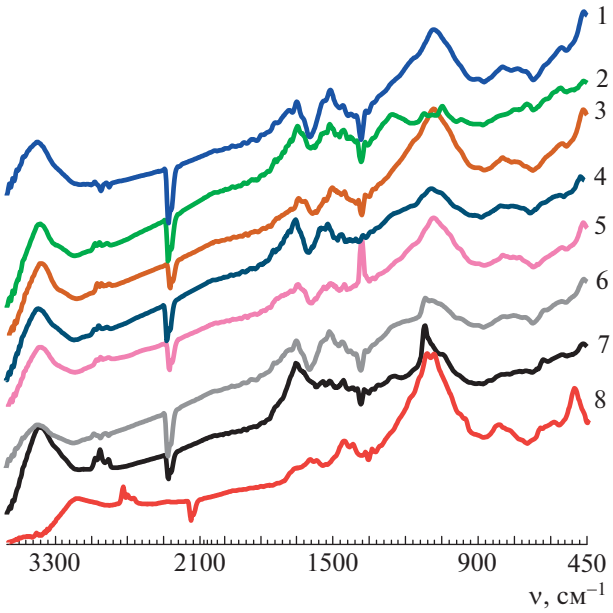



**Рис. 3.** ИК-спектры синтезированных образцов 1–8. Здесь и на рис. 4–8 номера кривых соответствуют номерам образцов, представленных в табл. 1.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *ИК-спектроскопия полученных производных ПАНИ*

ИК-спектры синтезированных образцов представлены на рис. 3. Во всех спектрах наблюдается поглощение при 3359–3364 см$^{-1}$, свидетельствующее о наличии в полимерах связи N–H. Пик поглощения в области 2925 см$^{-1}$ связан с колебаниями связей C–H ароматического кольца. Полосам при 2885 см$^{-1}$ свойственна связь C–H в алифатическом заместителе. Основные пики, присущие полимерной структуре производных ПАНИ, находятся при 1490 и 1651 см$^{-1}$ и относятся к колебаниям бензоидного и хиноидного фрагментов соответственно. Максимум при 1370 см$^{-1}$ характерен для связи C–N. Наличие пика при 1118 см$^{-1}$ свидетельствует о допированном состоянии полимера (=$N^+$–/–$N^{+\bullet}$–) [15]. На спектре образца 2 наблюдается пик при 1201 см$^{-1}$, относящийся к колебаниям C–$N^{\bullet+}$ вторичного ароматического амина в полимере. Поглощение при 798–800 см$^{-1}$ обусловлено деформационными колебаниям C–H в плоскости 1,2,4-положения фенильного кольца основной цепи [15].

### *УФ-спектроскопия производных ПАНИ*

На рис. 4 продемонстрированы УФ-спектры полученных образцов 1–8[1]. Известно, что для незамещенного ПАНИ характерны несколько полос поглощения при 320 и 610 нм [16]. Максимумы поглощения соответствуют электронным π–π*- и *n*–π*-переходам в полимерной структуре при 320 нм (между соседними ароматическими кольцами – π-π*) и при 610 нм (в хиноидном фрагменте полимера – *n*–π*). Присутствие заместителей в полимерной цепи производных ПАНИ привносит два эффекта: стерический и электронный в зависимости от природы функциональной группы.

Рассматриваемые в настоящем исследовании образцы производного ПАНИ содержат в *орто*-положении алкенильный радикал. Благодаря большому объему, данный заместитель способствует увеличению торсионного угла между соседними ароматическими кольцами. Данный эффект сопровождается гипсохромным сдвигом в спектрах поглощения (рис. 4) относительно известного спектра незамещенного ПАНИ [15].

Спектры образцов содержат полосу поглощения в области 285–298 нм. Величина гипсохромного сдвига для всех образцов составляет 20–30 нм. Как можно заметить на рис. 4, для всех образцов наблюдается небольшой максимум в области 470 нм, наиболее интенсивный в $CHCl_3$. Данный максимум соответствует допированному состоянию полимера, т.е. форме эмеральдиновой соли. Также в спектрах присутствует пик в области 620–630 нм (N-метилпирролидон) и 670 нм ($CHCl_3$), характеризующий *n*–π* электронный переход в хиноидном фрагменте.

[1] Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

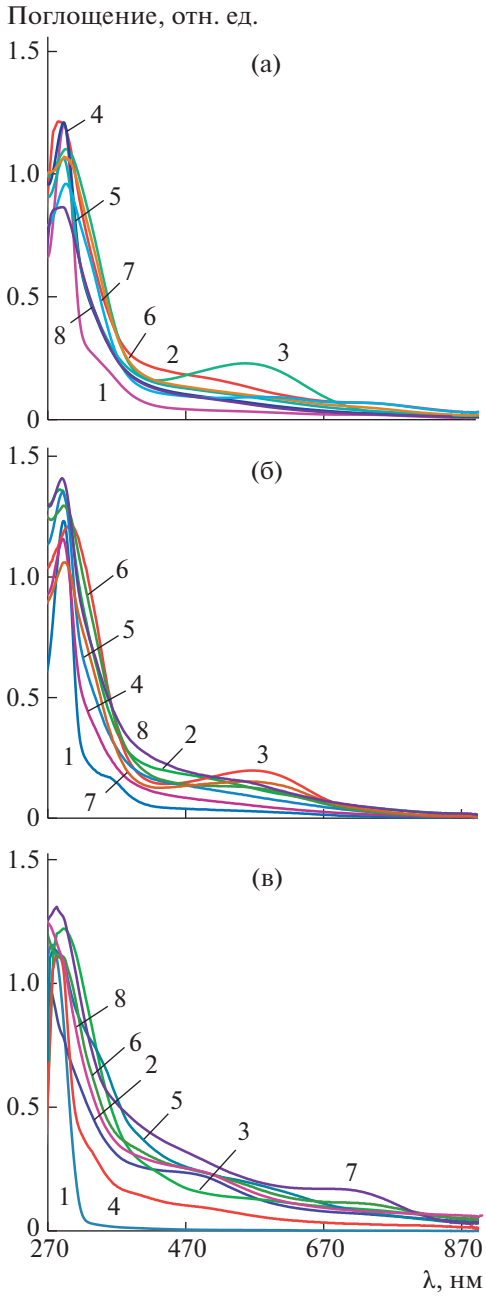



**Рис. 4.** УФ-спектры синтезированных полимеров 1–8 ($10^{-2}$ г/л) в растворе ДМСО (а), N-метилпирролидон (б) и $CHCl_3$ (в).

Варьирование условий синтеза не оказало существенного влияния на положения максимумов поглощения. Следует отметить, что интенсивность полос поглощения меняется в зависимости от используемых условий синтеза. Максимум, соответствующий допированному состоянию при 470 нм (рис. 4в), наиболее интенсивен для образца, синтезированного в $HNO_3$ с использованием в качестве окислителя $FeCl_3$ (образец 5). Положительное влияние этого окислителя на спектральные характеристики полимеров отмечены и для других образцов.

Таким образом, исследование спектров поглощения полимеров показало, что важные полосы поглощения наиболее отчетливо наблюдаются в растворе $CHCl_3$. Сравнительный анализ полимеров позволяет сделать вывод, что применение в качестве окислителя $FeCl_3$ приводит к получению материала в допированном виде и с наибольшей концентрацией хиноидных фрагментов.

### *Фотолюминесценция исследуемых образцов*

Спектры фотолюминесценции исследуемых образцов в растворе ДМСО представлены на рис. 5. Ранее уже упоминалось о флуоресцентных свойствах ПАНИ и его производных [17–19]. Изучение люминесцентных свойств образцов показало, что интенсивность свечения изменяется в зависимости от условий синтеза, что также прежде было установлено для поли[2-(2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил)анилина] [18]. Для образца 1 была найдена линейная зависимость интенсивности фотолюминесценции от концентрации образца, указывающая на то, что люминесцентное излучение обусловлено полимером. Варьирование условий синтеза показало, что использование $FeCl_3$ как окислителя приводит к бóльшей интенсивности люминесценции, а максимальное значение наблюдается для образца, полученного в $HNO_3$. Отличительной чертой производных ПАНИ можно назвать увеличение интенсивности фотолюминесценции с ростом объема заместителя и со снижением степени допирования, что было продемонстрировано в работе [19] на примере нескольких соединений – ПАНИ, поли-*о*-толуидин, поли-*о*-анизидин.

Квантовый выход исследуемых образцов был рассчитан относительно антрацена [20]. Наибольший квантовый выход отмечен для образцов 5, 6, 8 (табл. 2). Это показывает, что синтезированные полимеры являются хорошими излучателями света. Таким образом, введение объемного заместителя в ароматическое кольцо полимерной цепи и варьирование условий синтеза производного ПАНИ приводит к увеличению интенсивности и квантового выхода люминесценции, что позволяет получить материалы с практически важными свойствами.

### *Термогравиметрические исследования производных ПАНИ*

Исследование термической стабильности было выполнено для образца 8 при скорости нагревания 5 град/мин$^{-1}$ (рис. 6). Установлено, что деструкция полимера протекает в несколько этапов: на первой стадии ~20°C происходит потеря

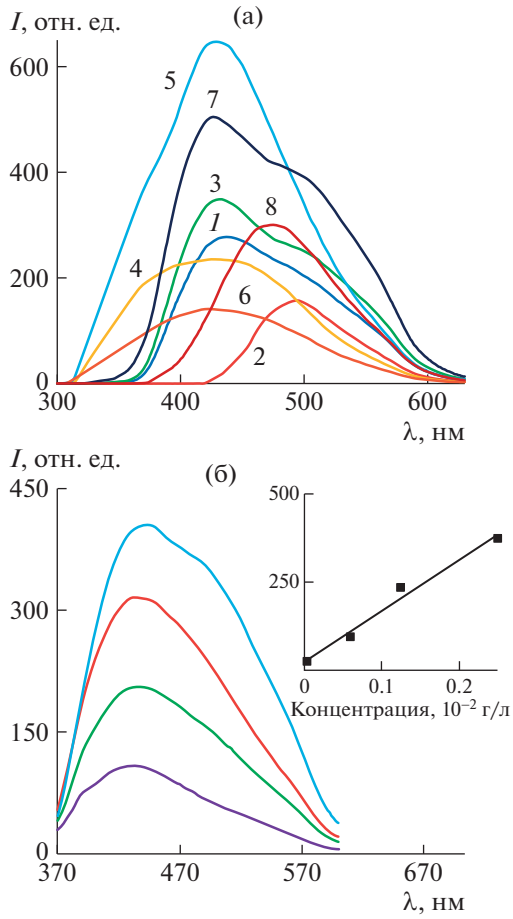



**Рис. 5.** а – Спектры люминесценции синтезированных полимеров 1–8 в растворе ДМСО ($10^{-2}$ г/л); б – зависимость интенсивности люминесценции от концентрации $1.25 \times 10^{-3}$–$10^{-2}$ г/л образца 1, на вставке – линейная корреляция интенсивности люминесценции от концентрации полимера.

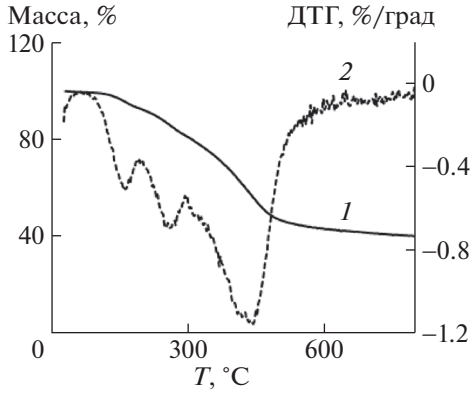



**Рис. 6.** Кривые ТГА (*1*) и ДТГ (*2*) исследуемого образца 8.

влаги, растворителя и допирующего агента, на втором этапе ~210°C имеет место разрыв связи C–C между основной полимерной цепью и заместителем, а на третьем этапе ~400°C – собственно деструкция основной полимерной цепи [10, 12, 13].

### *Морфология синтезированных производных ПАНИ*

Характеристики производных ПАНИ, такие как морфология и электропроводность, зависят от условий синтеза [1, 2, 10, 21]. Эта особенность позволяет путем варьирования параметров синтеза получать перспективные полимеры для различных областей техники.

Изучение микроструктуры наночастиц проводилось с помощью высокоразрешающего растрового электронного микроскопа (рис. 7). Морфология полученных образцов значительно отличается от структуры ПАНИ [21]. ПАНИ в классическом представлении обладает фибриллярной структурой, подобно сети. Для производных ПАНИ с алкильными заместителями характерно образование глобулярной надмолекулярной структуры с четко разделенными друг от друга сферами [10, 21]. Исследуемые образцы 1–8 в процессе синтеза сформировали неоднородную иерархическую надмолекулярную структуру. Такое отличие от ПАНИ, вероятно, обусловлено присутствием заместителя в ароматическом кольце полимерной цепи и варьированием условий синтеза.

Использование $HClO_4$ и $HNO_3$ способствует формированию наиболее мелкодисперсной структуры, в то время как использование $H_2SO_4$ и HCl укрупняет образованные агломераты. Таким образом, надмолекулярная структура производных ПАНИ значительным образом зависит от природы заместителя и допирующего агента.

### *Растворимость синтезированных производных ПАНИ*

Известно, что главным недостатком ПАНИ является его плохая растворимость в распространенных органических растворителях [2, 10, 11]. Однако введение заместителя в ароматическое кольцо полимера привело к значительному возрастанию его растворимости в ДМСО, N-метилпирролидоне и $CHCl_3$. Ранее уже сообщалось о высокой растворимости поли-2-(1-метилбут-2-ен-1-ил)анилин [10]. Таким образом, можно сделать вывод, что введение функциональной группы в ароматическое кольцо полимера положительно влияет на растворимость. Это обусловлено стерическим эффектом алкильного заместителя, что приводит к увеличению гибкости полимера и, как следствие, росту растворимости. Стоит отметить, что природа допирующего агента и окислителя не оказала существенного влияния на растворимость синтезированных образцов.

**Таблица 2.** Люминесцентные и оптические свойства полимеров

| Образец, № | Поглощение $\lambda_1$, нм | $\lambda_{Ex}$, нм | $\lambda_{Em}$, нм | Квантовый выход |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 289 | 350 | 440 | 0.25 |
| 2 | 288 | 430 | 491 | 0.23 |
| 3 | 301 | 340 | 431 | 0.22 |
| 4 | 287 | 320 | 421 | 0.15 |
| 5 | 290 | 320 | 433 | 0.50 |
| 6 | 288 | 300 | 349 | 0.06 |
| 7 | 289 | 330 | 431 | 0.37 |
| 8 | 285 | 380 | 472 | 0.50 |

Примечание. $\lambda_{Ex}$ – длина волны возбуждения, $\lambda_{Em}$ – длина волны люминесценции.

### *Сенсорные свойства производных ПАНИ*

На рис. 8 представлены зависимости проводимости σ от влажности для резистивных датчиков на основе тонких пленок производных ПАНИ.

Сильнее всего (до 120 нСм) меняется проводимость в образце полимера, допированного $HNO_3$ в присутствии окислителя $(NH_4)_2S_2O_8$. Гораздо меньшую проводимость имеет образец, синтезированный в серной кислоте с участием хлорида железа(III). Чуть ниже (35 нСм) проводимость образцов в HCl (окислитель $(NH_4)_2S_2O_8$) и $HClO_4$ (окислитель $FeCl_3$). Растет проводимость от 0.2 до 25 полученных образцов в $H_2SO_4$ и $HClO_4$ (окислитель $(NH_4)_2S_2O_8$). Самую низкую проводимость имеет образец, допированный в азотной кислоте с участием хлорида железа(III).

Предполагается, что рост электропроводности полимерных пленок может быть связан с образованием комплекса с переносом заряда при участии фрагментов полимерной цепи и ионов водорода или гидроксильной группы [22]. Таким эффектом можно воспользоваться при создании химических сенсоров, например датчиков влажности.

Следовательно, синтезированные производные ПАНИ могут применяться в качестве активного материала в резистивных датчиках влажности, в которых чувствительность можно регулировать путем выбора подходящего допирующего агента.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования демонстрируют значительное влияние условий синтеза на оптические и морфологические свойства исследуемых полимеров. Сравнительный анализ полимеров показал, что применение в качестве окислителя $FeCl_3$ позволяет получить материал в допированном виде и с наибольшей концентрацией хиноидных фрагментов. Также использование $FeCl_3$ в синтезе полимеров способствует увеличению квантового выхода люминесценции, а максимальное значение наблюдается для образца, полученного в $HNO_3$. В процессе изучения надмолекулярной структуры полимеров установлено, что синтез в $HClO_4$ и $HNO_3$ способствует форми-

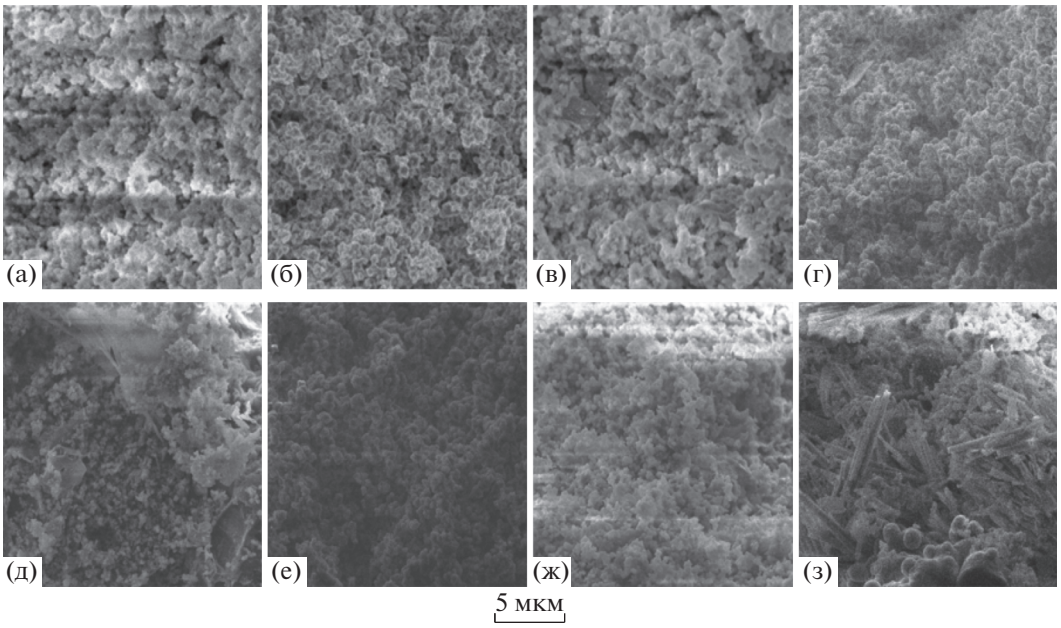



**Рис. 7.** СЭМ-изображения полученных производных ПАНИ образцов 1–8 (а–з соответственно).

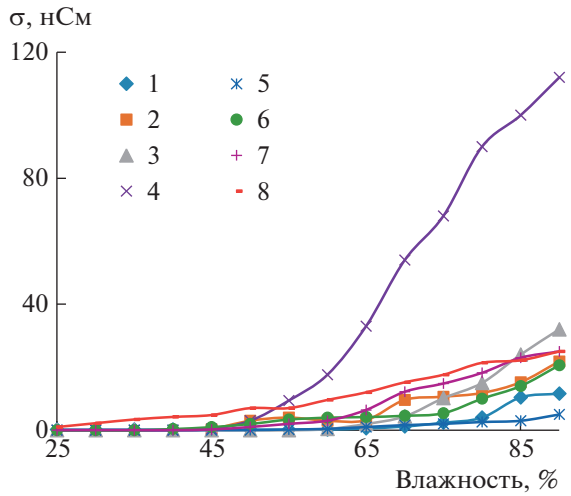



**Рис. 8.** Зависимость проводимости пленок образцов 1–8 от относительной влажности воздуха.

рованию наиболее мелкодисперсной структуры, в то время как полимеризация в $H_2SO_4$ и HCl укрупняет образованные агломераты. Исследование полимеров в датчиках влажности на основе тонкопленочных резистивных структур показало, что чувствительность производных ПАНИ можно регулировать путем выбора подходящего допирующего агента.

Таким образом, изученные физико-химические свойства представленного в настоящей работе ряда полимеров в значительной мере зависят от природы допирующего агента и могут контролироваться путем точного подбора противоиона.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта (код проекта 19-33-90147\19), а также по теме Госзадания АААА-А19-119020890014-7.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Inzelt G.* // Conducting Polymers: a New Era in Electrochemistry. New York: Springer Science & Business Media, 2012.
2. *Long Y.Z., Li M.M., Gu C.G., Wan M.X., Duvail J.L., Liu Z.W., Fan Z.Y.* // Prog. Polym. Sci. 2011. V. 36. P. 1415.
3. *Salikhov R.B., Biglova Y.N., Yumaguzin Y.M., Salikhov T.R., Miftakhov M.S., Mustafin A.G.* // Technical Phys. Lett. 2013. V. 39. № 10. P. 854.
4. *Ciric-Marjanovic G.* // Synth. Met. 2013. V. 177. P. 1.
5. *Bhadra S., Khastgir D., Singha N.K., Lee J.H.* // Prog. Polym. Sci. 2009. V. 34. P. 783.
6. *Genies E.M., Boyle A., Lapkowski M., Tsintavis C.* // Synthetic Metals. 1990. V. 36. № 2. P. 139.
7. *Shakoor A., Rizvi T.Z., Sulaiman M., Nasir M., Ishtiaq M.* // J. Mater. Sci., Mater. Electron. 2010. V. 21. P. 603.
8. *Ortega E., Armijo F., Jessop I., Del Valle M.A., Díaz F.R.* // J. Chil. Chem. Soc. 2013. V. 58. № 4. P. 1959.
9. *Barbero C., Salavagione H.J., Acevedo D.F., Grumelli D.E., Garay F., Planes G.A., Miras M.C.* // Electrochim. Acta. 2004. V. 49. № 22–23. P. 3671.
10. *Andriianova A.N., Shigapova A.R., Biglova Y.N., Salikhov R., Abdrakhmanov I.B., Mustafin A.G.* // Chin. J. Polym. Sci. 2019. V. 37. P. 774.
11. *Абдрахманов И.Б., Мустафин А.Г., Шарафутдинов В.М.* Перегруппировка Кляйзена в ряду ароматических аминов. Уфа: Гилем, Башк. энцикл., 2014.
12. *Biglova Yu., Salikhov R., Abdrakhmanov I., Salikhov T., Safargalin I., Mustafin A.* // Phys. Solid State. 2017. V. 59. P. 1228.
13. *Andriianova A.N., Biglova Yu.N., Mustafin A.G.* // RSC Advances. 2020. V. 10. P. 7468.
14. *Mustafin A.G., Latypova L.R., Andriianova A.N., Salikhov Sh.M., Sattarova A.F., Mullagaliev I.N., Salikhov R.B., Abdrakhmanov I.B.* // Macromolecules. 2020 (in print).
15. *Quillard S., Louarn G., Buisson J.P., Boyer M., Lapkowski M., Pron A.* // Synth. Met. 1997. V. 84. P. 805.
16. *Wang P., Tan K.L., Zhang F., Kang E.T., Neoh K.G.* // Chem. Mater. 2001. V. 13. P. 581.
17. *Andriianova A.N., Mustafin A.G., Abdrakhmanov I.B.* // Chem. Select. 2019. V. 4. P. 11307.
18. *Latypova L.R., Andriianova A.N., Salikhov S.M., Mullagaliev I.N., Salikhov R.B., Abdrakhmanov I.B., Mustafin A.G.* // Polym. Int. 2020. V. 69. P. 804.
19. *Петров И.С., Андриянова А.Н., Садыков Т.Т., Мустафин А.Г.* // Вестн. Башкирского ун-та 2020. № 2. С. 272.
20. *Zimmermanna C., Mohrb M., Zipseb H., Eichbergera R., Schnabela W.* // J. Photochem. Photobiol. A. 1999. V. 125. P. 47.
21. *Tran H.D., D'Arcy J.M., Wang Y., Beltramo P.J., Strong V.A., Kaner R.B.* // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. № 11. P. 3534.
22. *Salikhov R.B., Lachinov A.N., Rakhmeev R.G., Gadiev R.M., Yusupov A.R., Salazkin S.N.* // Measurement Techniques. 2009. V. 52. № 4. P. 427.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б, 2021, том 63, № 2, с. 138–151

КОМПОЗИТЫ

УДК 541.64:546.26

# СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРИЗАЦИОННО НАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА И ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

© 2021 г. О. М. Палазник[a], П. М. Недорезова[a,*], В. Г. Шевченко[b], В. Г. Крашенинников[a], Т. В. Монахова[c], А. А. Арбузов[d]

[a] Исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия

[b] Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70, Россия

[c] Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия

[d] Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Московская обл., Черноголовка, пр. ак. Семенова, 1, Россия

*e-mail: polned@mail.ru

Поступила в редакцию 03.09.2020 г.
После доработки 12.11.2020 г.
Принята к публикации 27.11.2020 г.

С использованием каталитической системы *рац*-$Me_2Si(2\text{-}Me\text{-}4\text{-}PhInd)_2ZrCl_2$/МАО в среде жидкого пропилена синтезированы композиты на основе полипропилена с одностенными углеродными кислородсодержащими нанотрубками с величиной удельной поверхности 360 и 500 $м^2/г$. Определены оптимальные условия полимеризации, обеспечивающие достаточно высокую скорость процесса, и получены композиции с содержанием наполнителя 0.3–13.0 мас. %. Показано, что наличие функциональных групп увеличивает тенденцию к агломерации наполнителя в ходе образования композиций. Изучено влияние типа углеродного нанонаполнителя на термостойкость и устойчивость к термоокислительному разложению, на термо- и электрофизические характеристики композиций. Установлено ингибирующее влияние наполнителя на процессы окисления и разрушения кристаллитов полипропилена.

**DOI:** 10.31857/S2308113921020091

## ВВЕДЕНИЕ

Большое внимание уделяется созданию полимерных нанокомпозитов с применением функциональных нанонаполнителей и полимерных матриц разного типа, в том числе полиолефинов [1–4]. Модификация полиолефинов путем введения наноразмерных углеродных наполнителей является перспективной для повышения электрофизических характеристик, термостойкости, барьерных характеристик и т.д. Указанные наполнители также позволяют увеличить объемную проводимость полимера на несколько порядков.

Углеродные нанотрубки (**УНТ**) различных модификаций, размеров, строения имеют уникальные физические, химические и механические свойства. Одностенные углеродные нанотрубки представляют собой скрученный в трубку лист графена, однако электрические свойства графена лишь частично воспроизводятся в них [5]. На эти свойства одностенных углеродных нанотрубок влияют хиральность (полупроводник/металл), диаметр и структурная упорядоченность. Структура и морфология УНТ, синтезированных различными методами, сильно отличаются. Синтез углеродных трубок методом лазерной абляции и с применением дугового разряда проходит при очень высоких значениях температуры (3000–4000°C). В результате УНТ, полученные данными методами, имеют более высокий уровень графитизации по сравнению с теми, которые были представлены методами химического осаждения из газовой фазы (800–1200°C) [6, 7]. Плотность дефектов, появляющихся в УНТ, влияет на их температурную и электрическую проводимость, механическую прочность [8]. Помимо указанных особенностей УНТ, в ходе синтеза могут возникать и межмолекулярные контакты нанотрубок. Нужные свойства при этом достигаются путем применения трубок разной проводимости, введением дефектов определенного типа для коррек-

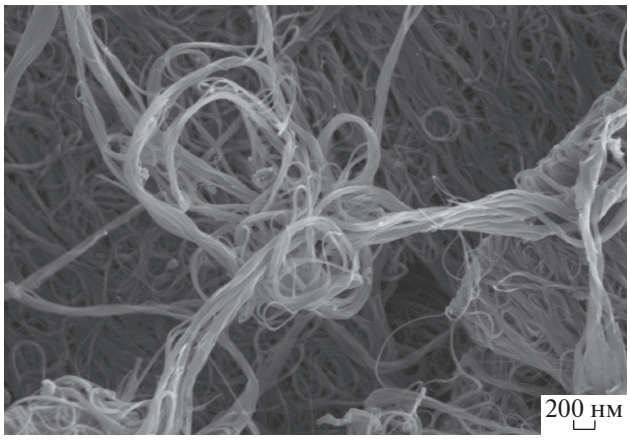



**Рис. 1.** Одностенные углеродные нанотрубки ОУНТ-1.

ции проводимости УНТ. Таким образом, использование УНТ разного типа в качестве наполнителей полимерных нанокомпозитов позволит производить материалы с различными характеристиками.

Одним из наиболее эффективных путей создания новых полимерных композиций широкого назначения, обладающих комплексом улучшенных физико-механических характеристик, является их получение полимеризацией in situ с применением эффективных катализаторов полимеризации олефинов. Этот метод может обеспечить достаточно однородное распределение наполнителя, в том числе нанонаполнителя, в полимерной матрице, что особенно важно при создании материалов со специальными свойствами.

В настоящей работе осуществлен синтез композитов на основе полипропилена и одностенных углеродных нанотрубок полимеризацией in situ с применением гомогенного изоспецифического металлоценого катализатора *рац*-$Me_2Si(2\text{-}Me\text{-}4\text{-}PhInd)_2ZrCl_2$, активированного метилалюмоксаном. Исследованы механические свойства, устойчивость к термоокислению, тепло- и электрофизические характеристики материалов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали одностенные углеродные нанотрубки (**ОУНТ**) с диаметром $1.4 \pm 0.1$ нм, длиной более 5 мкм, чистотой более 90 мас. % производства фирмы “OCSiAl” (Россия) – материал “Tuball™” с величиной удельной поверхности 395 $м^2/г$ (ОУНТ-1) и 545 $м^2/г$ (ОУНТ-2). Разработанная технология синтеза ОУНТ является высокопроизводительной и низкозатратной, что делает целесообразным постановку работ по их применению в качестве модификаторов полимеров. Данный материал содержит ОУНТ как в виде одиночных трубок, так и более крупных пучков-агрегатов, толщина которых может достигать микроразмеров [9].

На рис. 1 представлена фотография исходных ОУНТ-1.

Для получения одностенных нанотрубок с повышенным содержанием окисленных групп (ОУНТ-3) к исходному ОУНТ-1 добавляли раствор $HNO_3$ и обрабатывали ультразвуком при температуре 70°C в течение 3 ч. Смесь промывали дистиллированной водой и сушили при температуре 95°C.

Синтез композиционных материалов проводили в массе пропилена по методу, описанному в работах [10, 11]. Используемый металлоценовый катализатор *рац*-$Me_2Si(2\text{-}Me\text{-}4\text{-}PhInd)_2ZrCl_2$ характеризуется высокой изоспецифичностью и активностью в процессах полимеризации пропилена, обеспечивает образование изотактического полипропилена с высокой молекулярной массой [12]. Полимеризацию осуществляли в реакторе объемом 0.2 л при температуре 60°C в режиме полного заполнения реактора мономером при давлении, превышающем насыщающую упругость паров пропилена при температуре опыта. Скорость образования ПП в различные моменты времени устанавливали по количеству пропилена, вводимого дополнительно в ходе процесса для поддержания постоянного давления в реакционном аппарате. Для характеристики активности каталитической системы использовали величину эффективной константы скорости полимеризации:

$$k_{эф} = w_{пол}/C_{мон}C_{Zr},$$

где $w_{пол}$ – скорость полимеризации пропилена в данный момент времени в единице объема реакционной смеси, моль/(л мин); $C_{мон}$ – концентрация мономера в жидкой фазе, моль/л; $C_{Zr}$ – концентрация металлоцена в единице объема реакционной смеси, моль/л.

Такая методика дает возможность определять количество полимера, образующегося в реакторе в разные моменты времени.

Синтез композиций осуществляли следующим путем: готовили суспензию в толуоле порошка ОУНТ, обрабатывали ее ультразвуком 10 мин, затем добавляли нужное количество метилалюмоксана и продолжали ультразвуковое воздействие еще 10 мин. Рабочая частота УФ-излучателя составляла 35 кГц, потребляемая мощность – 50 Вт. Ранее было показано [11, 13], что методика предварительной УЗ-обработки суспензии в толуоле многостенных углеродных нанотрубок, графеновых наночастиц способствует уменьшению размеров агломератов и их лучшему распределению в полимерной матрице. Метилалюмоксан реагирует с дефектами и кислородсодержащими группами, содержащимися на поверхности наполнителя. Таким образом, полученную суспензию

вводили в реактор, заполненный жидким пропиленом, и подавали катализатор. Взаимодействие металлоцена с метилалюмоксаном приводит к образованию каталитически активных центров на поверхности наполнителя.

Полимеризацию вели до необходимого содержания полимера в композите. При выгрузке из реактора материал представлял собой однородный серый порошок, содержащий частицы углеродного наполнителя, покрытого ПП. Порошок композиционного материала отмывали от остатков компонентов каталитической системы смесью этилового спирта и HCl (раствор 5%), промывали спиртом и сушили до постоянной массы в вакууме при 60°C.

ИК-спектры образцов изотактического полипропилена и композиций в виде пленок толщиной 100 мкм, полученных путем горячего прессования, регистрировали на спектрометре "Vertex 70 FT-IR" фирмы "Bruker". Стереорегулярность ПП (макротактичность) устанавливали по соотношению оптических плотностей полос поглощения при 973 и 998 $см^{-1}$, характеризующему долю пропиленовых звеньев в изотактических последовательностях длиной более 11–13 мономерных единиц [14].

Рентгеновскую дифракцию образцов полимеров и композитов снимали на дифрактометре "Дрон-2" ($Cu K_{\alpha}$-излучение). Степень кристалличности определяли как соотношение интегральной интенсивности кристаллической составляющей и общей интенсивности.

Наполнители и композиты исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (**СЭМ**) с использованием "JSM-5300LV" ("Jeol") и методом просвечивающей электронной микроскопии (**ПЭМ**) на электронном микроскопе модели "LEO-912AB". Для анализа методом ПЭМ готовили ультратонкие срезы образцов толщиной около 50 нм, используя микротом с алмазным ножом.

Определение теплофизических характеристик (температура, энтальпия плавления и кристаллизации) нанокомпозитов осуществляли с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии. ДСК-термограммы получали на приборе "DSC-7" фирмы "Netzsch" (Германия) при скорости нагревания/охлаждения 10 град/мин, ошибка измерений составляла 5–8%.

Термогравиметрический анализ образцов проводили на термомикровесах "TG 209 F1 Iris" фирмы "Netzsch" (Германия) в динамических условиях нагревания на воздухе со скоростью 10 град/мин до 600°C.

Термоокисление изучали на образцах изотактического ПП и нанокомпозитов в кинетическом режиме при температуре 130°C и давлении кислорода 300 мм рт. ст. Кинетику поглощения кислорода исследовали на высокочувствительной манометрической установке по методу, описанному в работе [15].

Деформационно-прочностные характеристики нанокомпозитов оценивали в режиме квазистатического растяжения на разрывной машине "Instron-1122". Образцы для проведения физико-механических испытаний готовили прессованием при температуре 190°C и давлении 150 атм., после чего охлаждали до комнатной температуры со скоростью 20 град/мин. Испытания проводили на образцах в виде лопаток (сечение 1.5 × 5.0 мм, длина базы 35 мм) со скоростью нагружения 50 мм/мин.

Измерение удельного электрического сопротивления $\rho_v$ композитов осуществляли двухзондовым методом, используя дисковые электроды. Диэлектрические свойства нанокомпозитов в диапазоне СВЧ изучали при помощи резонаторной методики. Рабочий диапазон частот составлял 3.2–30 ГГц. Измерения диэлектрических свойств выполняли в диапазоне частот 50–$10^6$ Гц в ячейке с дисковыми электродами с применением автоматического LCR-измерителя "Fluke PM 6306". Ошибка измерений составляла от 10 до 15%.

Коэффициенты отражения электромагнитных волн в диапазоне частот 3.2–37.5 ГГц определяли на установках, разработанных для исследовательских целей в развитие и с учетом методик по ГОСТ 30381-95, состоящих из панорамных измерителей КСВН, волноводного тракта и рупорной антенны [16]. Пирамидальная форма рупоров обеспечивала согласование волноводного выхода со свободным пространством. Измерения выполняли с экспериментальной погрешностью не более 0.5 дБ.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Синтез композитов*

В табл. 1 представлены результаты синтеза композитов на основе полипропилена на металлоценовой каталитической системе при использовании ОУНТ, полученных по первому, второму или третьему способу. Видно, что введение углеродных нанотрубок в реакционную среду при полимеризации на металлоценовой каталитической системе приводит к уменьшению ее активности, однако она сохраняется на достаточно высоком уровне, позволяя в широких пределах варьировать состав композитов. Показано, что введение наполнителя практически не влияет на параметры регулярности полипропиленовой матрицы. Степень макротактичности, характеризующая долю звеньев пропилена в изотактических последовательностях, составляет как в чистом ПП, так и в полимерной матрице 90–91%.

На рис. 2 показаны кинетические кривые полимеризации пропилена в массе при 60°C на си-

**Таблица 1.** Полимеризация пропилена на *рац*-$Me_2Si(2\text{-}Me\text{-}4\text{-}PhInd)_2ZrCl_2$/МАО в присутствии ОУНТ (жидкий пропилен, $T = 60°C$)

| Образец, № | Наполнитель, мг | Zr × $10^{-7}$ моль | Al/Zr | Время, мин | Выход, г | Активность, кгПП/(ммоль Zr ч) | Содержание наполнителя, мас. % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | – | 3.8 | 12400 | 25 | 20 | 125 | – |
| | | | | ОУНТ-1 | | | |
| 2 | 65 | 4.55 | 11590 | 43 | 5.4 | 13.1 | 1.2 |
| 3 | 122 | 4.96 | 10800 | 23 | 4.8 | 19.8 | 2.6 |
| 4 | 114 | 2.68 | 13820 | 18 | 1.4 | 13.9 | 8.0 |
| 5 | 35 | 2.53 | 9280 | 110 | 0.4 | 0.7 | 8.4 |
| | | | | ОУНТ-2 | | | |
| 6 | 38 | 7.08 | 8010 | 10 | 9.8 | 67.1 | 0.4 |
| 7 | 66 | 6.04 | 8450 | 109 | 1.7 | 1.2 | 3.4 |
| 8 | 55 | 2.1 | 20380 | 69 | 1.2 | 3.8 | 4.7 |
| | | | | ОУНТ-3 | | | |
| 9 | 43 | 3.47 | 14160 | 35 | 6.0 | 24.0 | 0.7 |
| 10 | 59 | 3.59 | 12540 | 24 | 2.1 | 11.7 | 2.8 |
| 11 | 112 | 3.87 | 12340 | 16 | 0.8 | 6.4 | 13.4 |

стеме *рац*-$Me_2Si(2\text{-}Me\text{-}4\text{-}PhInd)_2ZrCl_2$/МАО в присутствии ОУНТ-1 и ОУНТ-3. Изменение соотношения алюминийорганического соединения и металлоценового комплекса (ср. образцы 5 и 4, или 7 и 8, табл. 1) заметно влияет на активность каталитической системы.

Уменьшение содержания наполнителя при близких условиях (ср. образцы 6 и 7) приводит к активации системы. Кинетическая кривая полимеризации пропилена в присутствии ОУНТ-3 (рис. 2, кривая *9*) показывает, что система достаточно активна и стабильна. Полученные данные свидетельствуют о необходимости выбора оптимальных соотношений между содержанием наполнителя, катализатора и сокатализатора.

Синтезированные композиты представляют собой однородные порошки серого цвета, СЭМ-микрофотографии которых представлены на рис. 3.

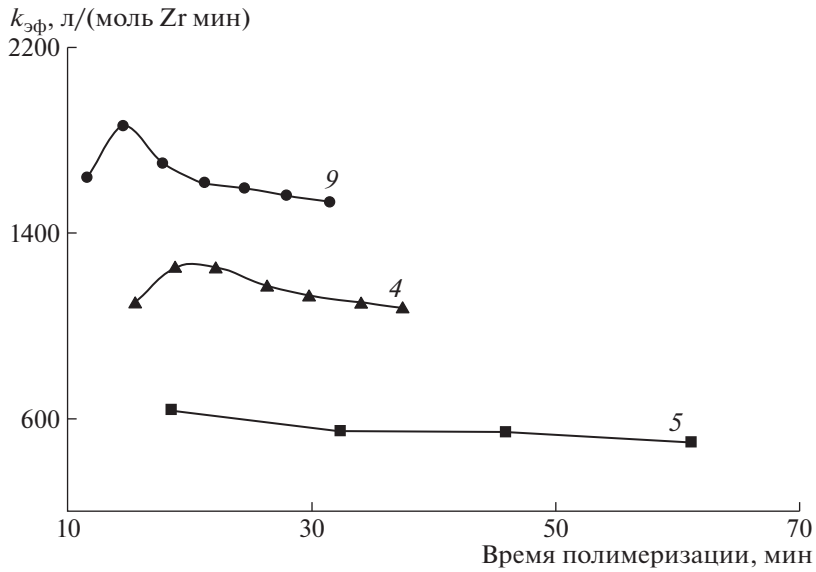



**Рис. 2.** Зависимость эффективной скорости полимеризации $k_{эф}$ пропилена от времени на системе *рац*-$Me_2Si(2\text{-}Me\text{-}4PhInd)_2ZrCl_2$/МАО. Здесь и на рис. 3–11 номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1.

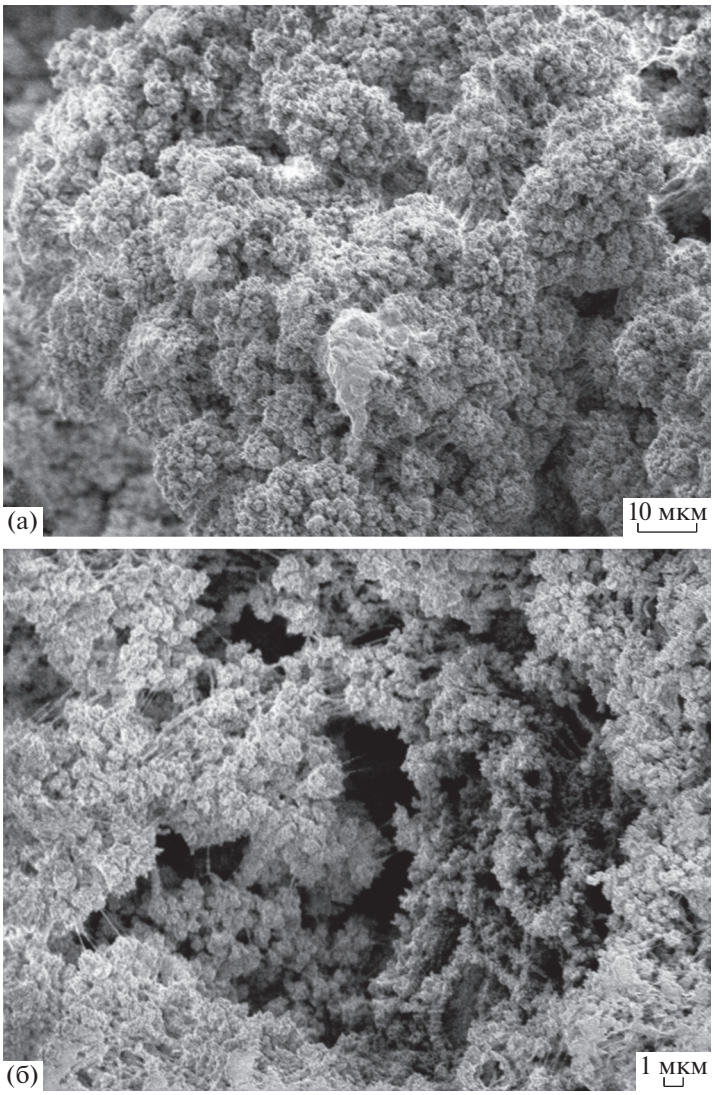



**Рис. 3.** СЭМ-микрофотографии порошка образцов 2 (а) и 4 (б) при увеличении 1000 и 3000 соответственно.

На рис. 4 продемонстрированы ПЭМ-микрофотографии образцов композита изотактического ПП с ОУНТ-1 с содержанием наполнителя 1.20 и 2.56 мас. %. Как видно, наполнитель достаточно однородно распределен в полимерной матрице. Наряду с небольшими образованиями, состоящими из нескольких нанотрубок, заметны более крупные агрегаты или пучки трубок.

СЭМ-микрофотографии низкотемпературных сколов пленок композитов с ОУНТ-1, ОУНТ-2 и ОУНТ-3 можно видеть на рис. 5. Образец 3 из первой серии на рис. 5а и 5б (увеличение 1000 и 20000), образец 7 из второй серии – рис. 5в (увеличение 5000), образец 10 из третьей серии рис. 5г и 5д (увеличение 1000 и 20000). Можно видеть, что образец второй серии (рис. 5в) представляется более однородным, по сравнению с образцами первой и третьей серии. Отметим, что в полученных пленках частицы наполнителя могут образовывать и достаточно крупные скопления, т.е. возможна агломерация частиц ОУНТ в процессе прессования. На СЭМ-микрофотографиях при большом увеличении (рис. 5б, 5д) продемонстрировано, что одностенные трубки в композитах находятся в виде клубков, нити которых покрыты полимерной матрицей.

Проведено исследование свойств ПП, полученного на поверхности углеродных наполнителей, определены его фазовый состав и степень кристалличности, получены теплофизические характеристики. Методом РСА показано, что при полимеризации в присутствии ОУНТ полипропилен кристаллизуется в форме альфа-модификации, о чем свидетельствует наличие пика при $2\theta = 18.6$ град.

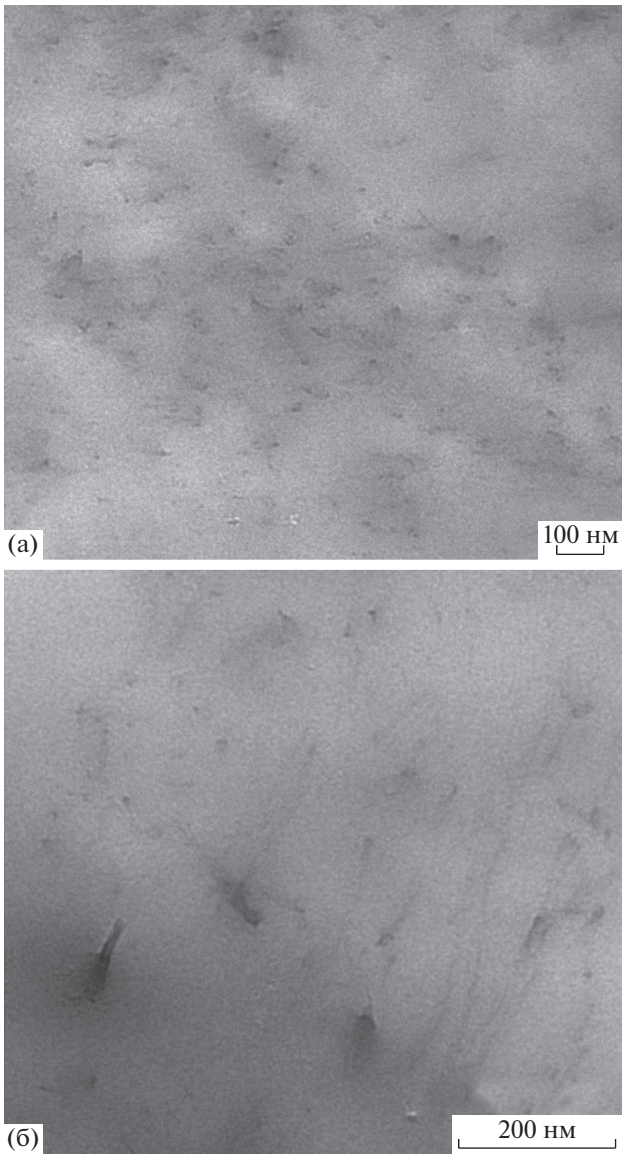



**Рис. 4.** ПЭМ-микрофотографии образцов 2 (а) и 3 (б).

*Теплофизические свойства композиций*

Наиболее подробно исследовано влияние содержания, типа ОУНТ, добавок кислорода на теплофизические свойства композитов (температура и теплота плавления и кристаллизации) по данным ДСК, которые сведены в табл. 2. Заметно, что полимеры имеют достаточно высокую $T_{пл}$. Введение ОУНТ мало влияет на температуру и теплоту плавления и степень кристалличности ПП, но увеличивает $T_{кр}$ полипропилена на 8–14°С, т.е. ОУНТ оказывают нуклеирующий эффект так же, как и другие углеродные наполнители [17].

*Термогравиметрический анализ*

На рис. 6 можно видеть, что уже при малом содержании ОУНТ при нагревании образцов на воздухе отмечается рост температуры максимума скорости потери массы, что свидетельствует об увеличении термостабильности композиционных материалов.

Дальнейшее увеличение концентрации наночастиц приводит к обратному эффекту, $T_{max}$ несколько уменьшается и становится ниже значения, полученного для исходного изотактического ПП (рис. 6а).

Увеличение термостабильности изотактического ПП при добавлении нанонаполнителей различного типа обычно связывают с барьерными свойствами наполнителя, которые приводят к уменьшению скорости диффузии кислорода и к обрыву радикалов на его поверхности. По мере увеличения содержания наполнителя заметно уменьшается толщина полимерного слоя на поверхности частиц, что влечет существенное увеличение количества кислорода в объеме полимера. Этот процесс начинает превалировать над барьерными свойствами наполнителя, и, как результат, термоокислительное разложение полимера возникает раньше.

При исследовании образцов методом ТГА в атмосфере аргона (рис. 6б) диффузия кислорода не считается лимитирующей стадией процесса, так как радикалы образуются во всем объеме полимера, и их количество практически не зависит от толщины слоя. Барьерные свойства наполнителя – уменьшение скорости диффузии радикалов и обрыв радикалов на поверхности, естественно, проявляются и при термодеструкции. Поэтому при увеличении концентрации наполнителя можно наблюдать увеличение термостабильности композита. Похожие данные были получены ранее и для композитов с другими углеродными нанонаполнителями [11, 18].

*Термоокислительная деструкция композитов*

Известно, что изотактический ПП, получаемый на эффективных металлоценовых катализаторах, характеризуется высокой степенью кристалличности и более однородным распределением стерео- и региоошибок в аморфной и кристаллической фазе по сравнению с ПП, представленным на традиционных катализаторах [19]. Результатом этого является более высокая устойчивость полимера к термоокислительному разложению [20]. Разные формы углерода, например сажа и графит [21, 22], замедляют процесс окисления полимеров в результате обрыва кинетических цепей на поверхности наполнителя.

В настоящей работе проведено исследование устойчивости к термоокислительной деструкции композиций на основе изотактического ПП и ОУНТ по поглощению кислорода при 130°С. На рис. 7 представлены кривые окисления для исходного изотактического ПП и композитов с

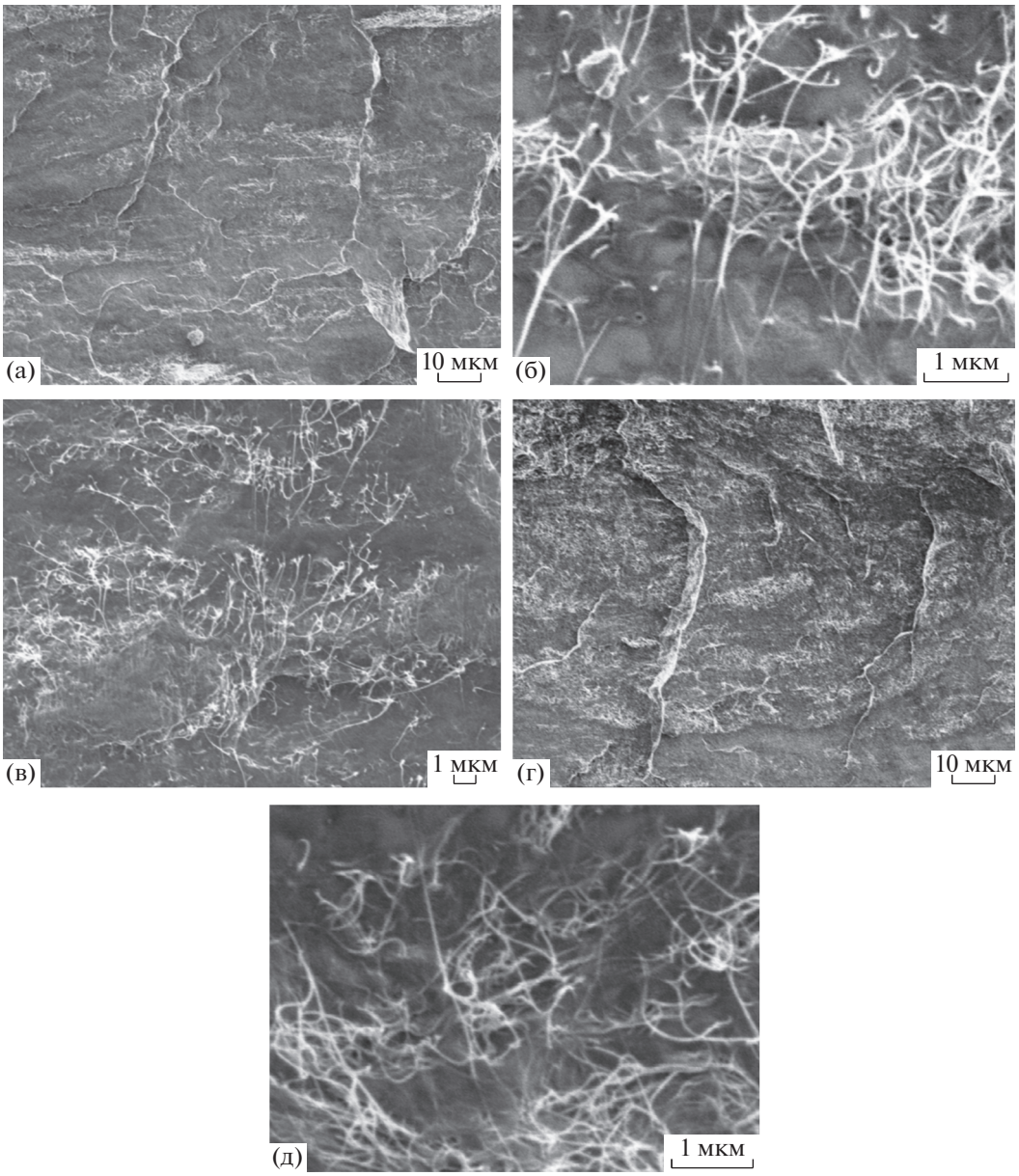



**Рис. 5.** СЭМ-микрофотографии низкотемпературных сколов образцов 3 (а, б), 7 (в) и 10 (г, д). Увеличение 1000 (а, г), 5000 (в) и 20000 (б, д).

ОУНТ-1 и ОУНТ-3; данные о периоде индукции и максимальной скорости окисления композитов приведены в табл. 3. Как видно, тип наполнителя влияет на кинетику поглощения кислорода: изменяется как период индукции, так и максимальная скорость окисления. Более устойчивы к окислению образцы композитов с ОУНТ, полученные по первому способу. Период термоокислительной деструкции увеличивается примерно в 3 раза по сравнению с изотактическим ПП, а стационарная скорость окисления падает почти в 3 раза.

Можно полагать, что наноуглеродные частицы, использованные в данной работе, так же как это было показано раньше для графеновых нанопластин, полученных восстановлением оксида графена, фуллеренов и графита, являются ингибиторами термоокислительного разложения ПП [23–26]. Похожие данные были представлены при исследовании кинетики окисления композитов методами ДСК и ТГА – тоже наблюдается индукционный период, величина которого зависит от типа и концентрации наполнителя. За время периода индукции не происходит ни существенного поглощения кислорода, ни изменения массы образца, ни тепловыделения. Тем не менее в этот период активно протекают и деструкция полимерной цепи, и изменения структуры ПП. Такой вывод можно сделать при изучении термограмм плавления ПП во время окисления.

**Таблица 2.** Температура плавления и кристаллизации, энтальпия плавления $\Delta H_{пл}$ изотактического ПП и его композитов с ОУНТ

| Образец, № | $T_{1пл}$, °C | $\Delta H_{1пл}$, Дж/гПП | $T_{2пл}$, °C | $\Delta H_{2пл}$, Дж/гПП | Кристалличность $K$* по данным ДСК, % | $T_{кр}$, °C |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 160.3 | 94 | 160.2 | 99 | 60 | 124 |
| 2 | 161.7 | 109 | 163.0 | 106 | 64 | 131 |
| 3 | 163.1 | 106 | 164.9 | 103 | 62 | 133 |
| 4 | 160.1 | 83 | 161.1 | 81 | 49 | 134 |
| 5 | 157.7 | 88 | 158.7 | 89 | 54 | 134 |
| 6 | 161.8 | 75 | 161.6 | 83 | 50 | 129 |
| 7 | 160.1 | 70 | 162.0 | 87 | 52 | 134 |
| 8 | 159.6 | 73 | 160.9 | 81 | 49 | 134 |
| 9 | 160.4 | 77 | 160.1 | 88 | 53 | 126 |
| 10 | 161.4 | 82 | 162.7 | 87 | 52 | 132 |
| 11 | 158.5 | 82 | 160.1 | 87 | 53 | 1345 |

Примечание. Здесь и в табл. 3, 4 номера образцов соответствуют образцам, представленным в табл. 1.
*$K = (\Delta H/H_0) \times 100$, где $H_0 = 165$ Дж/г [17].

На рис. 8 приведены термограммы плавления ПП и его композитов с ОУНТ-1 через 1 ч окисления на воздухе при температуре 140°C (нагревание и охлаждение проводилось в атмосфере аргона). Изменения в кристаллической фазе ПП (рис. 8а) наблюдаются сразу же после начала окисления: меняется форма пика плавления, его энтальпия и температура максимума пика. Некоторое увеличение энтальпии в начальный период обусловлено тем, что проходные цепи находятся в напряженном состоянии и поэтому легко деструктируют. Если они достаточно регулярны, то могут достраивать кристалл ПП, что и приводит к увеличению энтальпии. В целом кристаллическая фаза ПП становится менее однородной, на что указывает уширение пика плавления – $T_{пл}$ через 3 ч окисления становится меньше 140°C.

Характер поведения при окислении кристаллической фазы чистого ПП отличается от поведения ее в композитах ПП с ОУНТ-1 (рис. 8б, 8в).

**Таблица 3.** Период индукции и скорость термоокисления ($T = 130$°C, давление $O_2$ – 300 мм рт. ст.)

| Образец, № | Период индукции, мин | Скорость окисления, $w_{окисл} \times 10^4$ моль/(кг с) |
|---|---|---|
| 1 | 130 | 4.6 |
| 2 | 160 | 3.5 |
| 3 | 245 | 4.8 |
| 4 | 480 | 1.3 |
| 9 | 50 | 3.1 |
| 10 | 40 | 4.6 |
| 11 | 420 | 1.8 |

На кривых плавления композитов наблюдается появление низкотемпературного плеча, причем в бимодальном пике плавления основная доля, в отличие от чистого полимера (рис. 8а), принадлежит высокотемпературной составляющей. Температура плавления за все время окисления изменяется от 165–166 до 153°C. Из чего можно сделать вывод, что окисленный ПП в композитах имеет более совершенную структуру, чем ПП, образующийся в процессе окисления чистого полимера. При окислении пик плавления ПП в композитах, в отличие от пика плавления чистого ПП, становится у́же. Это свидетельствует о перестройках в структуре кристаллов полимера, приводящих к их усовершенствованию.

На рис. 9а показана зависимость $T_{пл}$ от времени окисления, а на рис. 9б представлены данные по изменению относительного содержания кристаллической фазы в чистом ПП и его композитах с ОУНТ-1 при различном содержании последнего. Видно, что температура плавления кристаллов ПП в композитах после окисления в течение часа сначала немного увеличивается, потом уменьшается до некоторого постоянного значения, в отличие от того что наблюдается в чистом полимере.

Так, в процессе окисления содержание кристаллической фазы и в ПП, и в композитах на его основе сначала увеличивается, а потом уменьшается (рис. 9б). Известно, что способность к окислению определяется морфологией полимеров. Процесс окисления полимеров протекает преимущественно в аморфных областях полимера, а разрушение кристаллов происходит как гетерогенный процесс окисления от поверхности в объем кристалла [26]. В работе [27] показано, что при

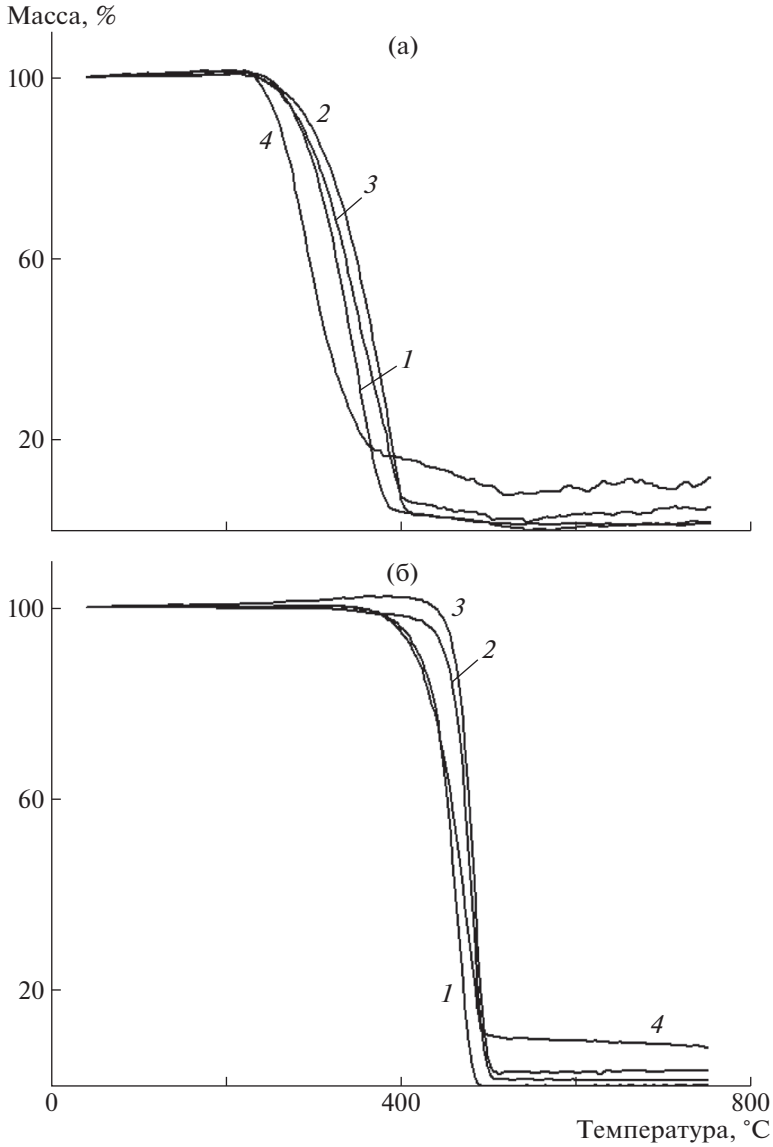



**Рис. 6.** Кривые ТГА, полученные при нагревании на воздухе (а) и в аргоне (б) для образцов 1–4.

окислении ПП также прослеживается увеличение кристалличности и размеров кристаллитов, при этом окисление происходит в аморфной части. Распад и перестройка проходных макромолекул в аморфных прослойках облегчает складывание цепей в кристаллиты. Увеличение содержания кристаллической фазы на начальной стадии окисления изотактического ПП наблюдали авторы работы [28] при изучении структурных эффектов, происходящих в ПП в процессе его окисления. Авторы объясняли это увеличением плотности аморфной прослойки полимера. Частичное разрушение и аморфизация кристаллов происходит на более глубоких стадиях окисления.

Более высокое содержание кристаллической фазы ПП в композитах в процессе окисления при одинаковых временах контакта с кислородом воздуха (рис. 9) свидетельствует о заметном ингибировании этого процесса. Увеличение содержания наполнителя приводит к более высоким значениям кристалличности полимера, т.е. наполнитель ингибирует процесс окисления и разрушения кристаллитов ПП.

Результаты, представленные с помощью метода ДСК, согласуются с данными по окислению композиционных материалов, полученными кинетическим и термогравиметрическим методами.

### *Механические свойства композитов*

Анализ механических свойств композитов был проведен в режиме квазистатического растяжения. Из зависимостей напряжение–деформация определены основные механические свойства – модуль упругости $E$, предел текучести $\sigma_т$, удлинение при пределе текучести $\varepsilon_т$, прочность $\sigma_р$ и де-

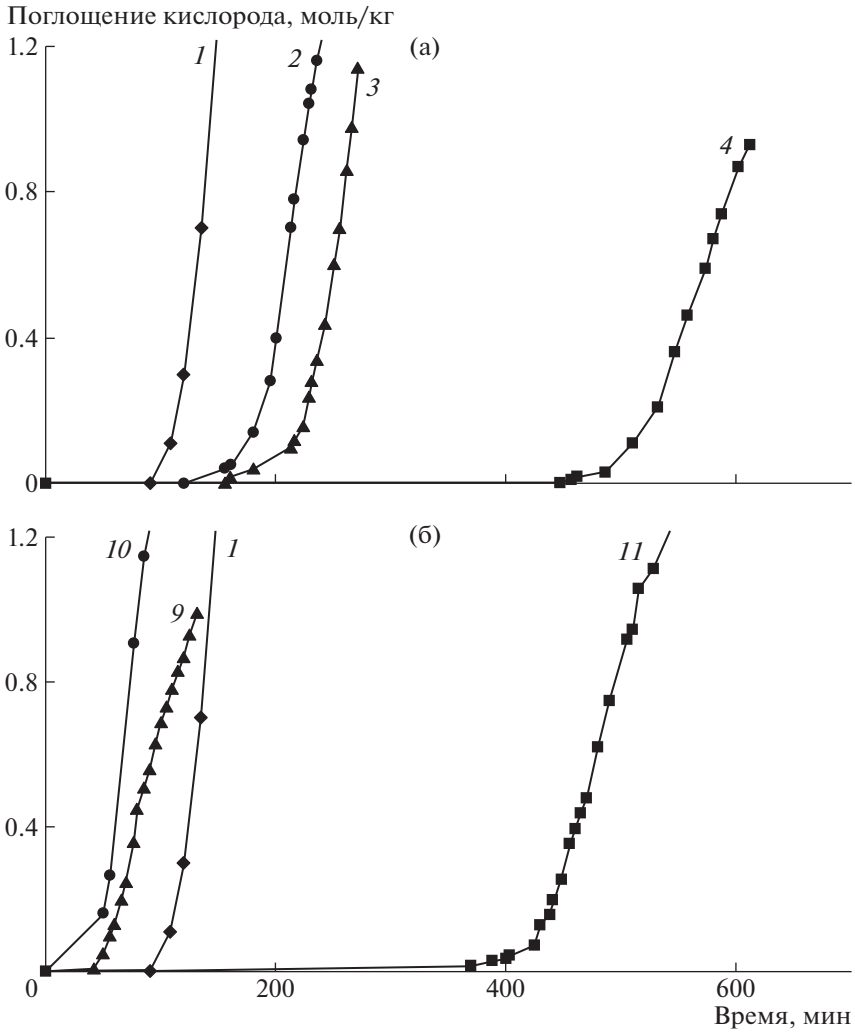



**Рис. 7.** Кинетические кривые окисления при $T = 130°C$ и давлении $O_2$ 300 мм рт. ст. исходного образца изотактического ПП (*1*) и композитов 2–4 (а) и 9–11 (б).

формация при разрыве $\varepsilon_р$. В табл. 4 приведены значения этих величин для изотактического ПП и композиций на его основе с ОУНТ различного типа.

Из данных табл. 4 видно, что особенной разницы в поведении композиций с различными ОУНТ не наблюдается. Введение исследованных нанонаполнителей способствует небольшому росту модуля упругости. Можно отметить, что механические свойства, полученные для композитов с функционализированными трубками ОУНТ-3, мало отличаются от характеристик, представленных для композитов с ОУНТ-1. Эти данные требуют дальнейшего изучения. Значение предела текучести в зависимости от состава композита практически не меняется или даже немного увеличивается, что свидетельствует о наличии адгезионного взаимодействия полимера и ОУНТ, которое препятствует отслоению матрицы при деформации материала [29, 30]. Введение углеродного нанонаполнителя приводит к значительному понижению предельных деформаций, так же как это наблюдалось и для других углеродных нанонаполнителей [18].

**Таблица 4.** Механические характеристики при растяжении изотактического ПП и его композитов с ОУНТ

| Образец, № | *E*, МПа | $\sigma_т$, МПа | $\varepsilon_т$, % | $\sigma_р$, МПа | $\varepsilon_р$, % |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1200 | 35.8 | 7.3 | 40.0 | 540 |
| 2 | 1130 | – | – | 35.8 | 8.6 |
| 3 | 1210 | – | – | 31.2 | 9.8 |
| 6 | 1150 | 35.6 | 6.4 | 32.5 | 14.0 |
| 7 | 1330 | 41.5 | 7.2 | 38.2 | 10.4 |
| 9 | 1090 | 36.4 | 7.6 | 34.4 | 12.0 |
| 10 | 1150 | 37.0 | 6.8 | 36.5 | 7.5 |

### *Электрические свойства композитов*

Исследованы электрические свойства композитов на постоянном токе и в переменных полях в

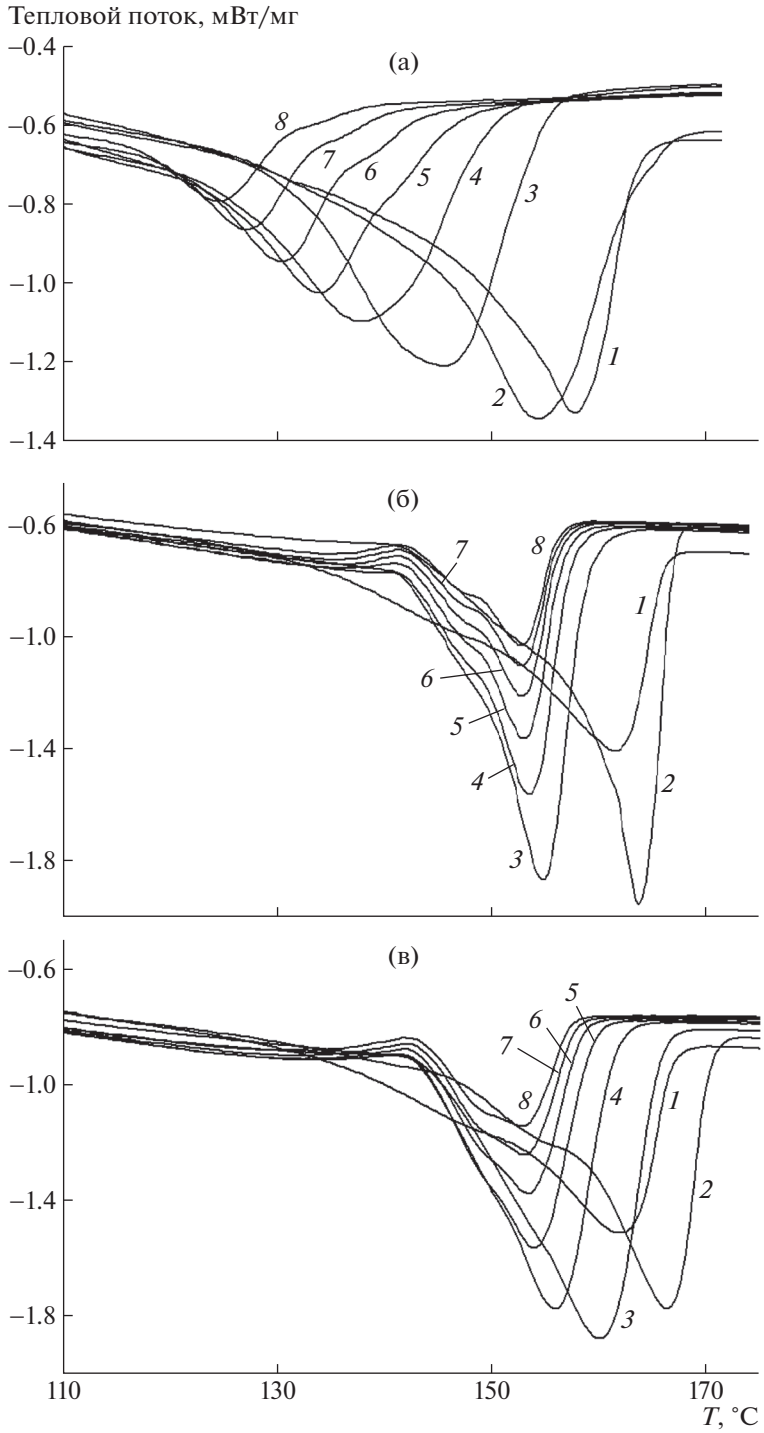



**Рис. 8.** Термограммы плавления изотактического ПП (а) и композитов 3 (б), 4 (в) при окислении в токе воздуха при $T = 140°C$. Нагревание и охлаждение – в атмосфере аргона. Кривые *1* – второе плавление, *2–8* – окисление на воздухе в течение 1 (*2*), 2 (*3*), 3 (*4*), 4 (*5*), 5 (*6*), 6 (*7*) и 7 ч (*8*).

области низких частот и в СВЧ-области. Были измерены значения электропроводности полученных нанокомпозитов в диапазоне частот $10^{-2}$–$10^{7}$ Гц. Измерения в этой области частот позволяют более точно оценить порог протекания. На рис. 10 приведены зависимости проводимости от частоты для композитов изотактического ПП с ОУНТ при различных значениях концентрации наполнителей. Независимость проводимости от частоты указывает на то, что перенос зарядов осуществляется по бесконечному кластеру контактирующих частиц наполнителя, т.е. при данной концентрации порог перколяции превышен. Линейная зависимость от частоты свидетельствует о

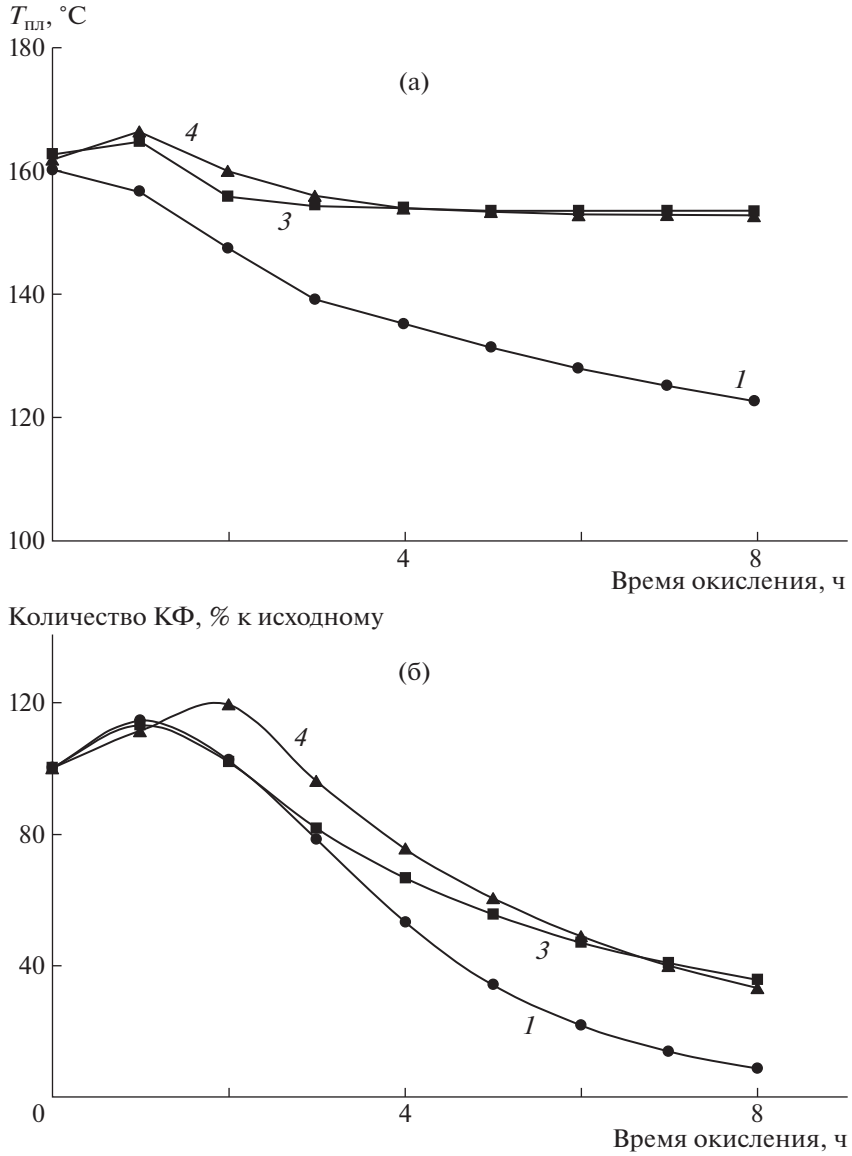



**Рис. 9.** Изменение $T_{пл}$ (а) и относительного содержания кристаллической фазы КФ (б) в изотактическом ПП (*1*) и композитах 3, 4 при окислении образцов на воздухе по данным ДСК при $T = 140°C$.

прыжковой проводимости между изолированными частицами наполнителя, а именно, о концентрации ниже порога перколяции.

На рис. 10 видно, что самые высокие значения проводимости получены для композитов с ОУНТ-1. Композиты с ОУНТ-2 имеют несколько меньшую проводимость при близких значениях концентрации наполнителя. Можно полагать, что разница в удельной поверхности наполнителя принципиальной роли не играет.

Для композитов с ОУНТ-3 величина проводимости ниже при всех значениях концентрации. Пониженную проводимость можно объяснить не различием в распределении частиц, так как пороги не слишком отличаются, а тем, что оксидные группы на поверхности служат ловушками носителей заряда, понижая вероятность перескока между частицами и внутри перколяционных кластеров (заряд больше времени проводит в ловушке) – это и приводит к снижению проводимости. На рис. 11 представлена зависимость электропроводности от концентрации наполнителя для разных типов нанотрубок.

Видно, что порог протекания практически не зависит от типа нанотрубок и составляет 1–2 мас. %. При этом максимальная проводимость (плато на зависимости) при больших значениях концентрации наполнителя все же различается для всех типов нанотрубок. В работе [31] получены композиты ПП с ОУНТ “Tuball™” механическим смешением на двухшнековом смесителе; эти композиты имели очень низкий порог перколяции –

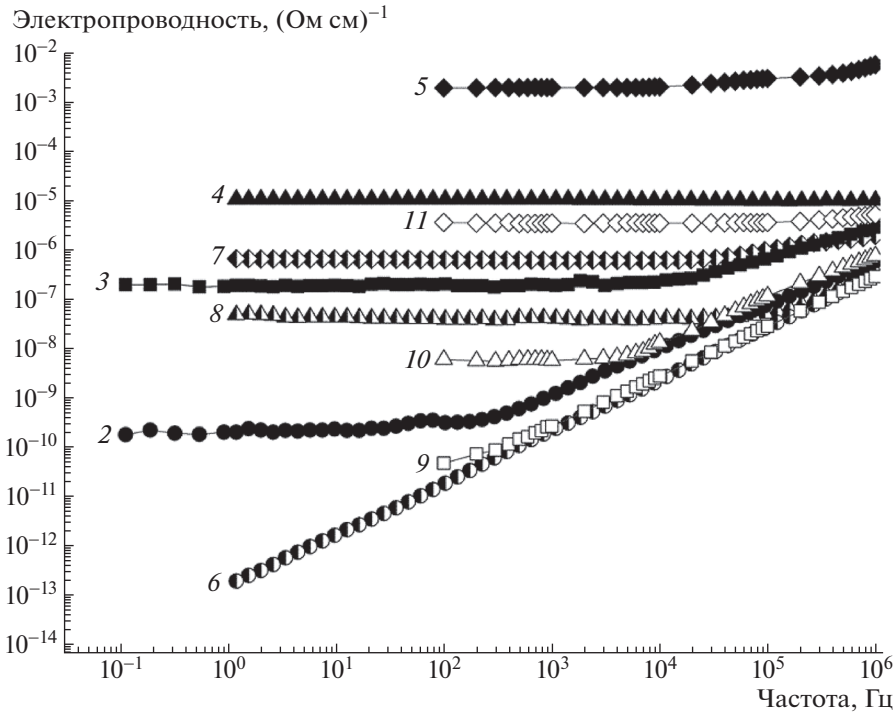



**Рис. 10.** Зависимость действительной части электропроводности от частоты для композитов 2–11 с различной концентрацией наполнителя.

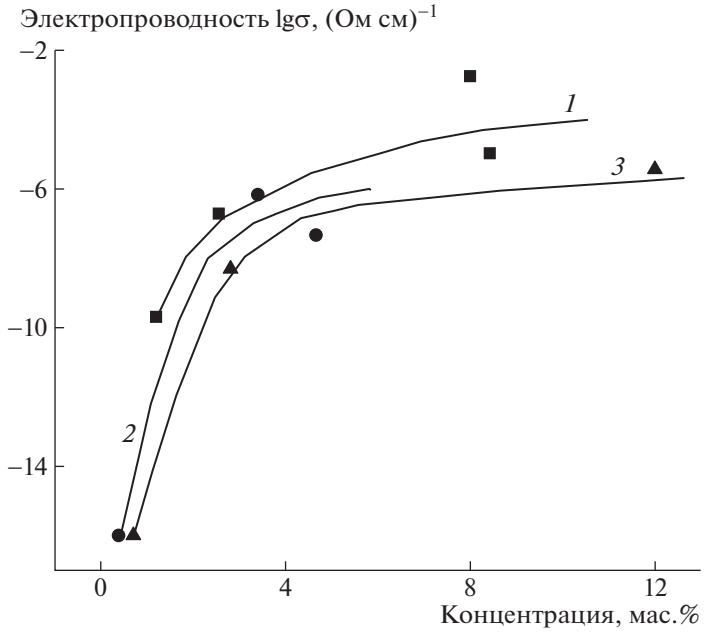



**Рис. 11.** Зависимость электропроводности от концентрации наполнителя для нанотрубок ОУНТ-1 (*1*), ОУНТ-2 (*2*) и ОУНТ-3 (*3*).

0.1 мас. %. Можно полагать, что использованный в настоящей работе метод in situ полимеризации, обеспечивающий рост полимера на частицах, что препятствует их прямому контакту, способствует увеличению порога перколяции. Вместе с тем, полученные в работе значения должны улучшать другие характеристики композита, например коэффициент поглощения электромагнитных волн.

Для изотактического ПП и его композитов с ОУНТ-1 ниже приведены значения коэффициента отражения электромагнитных волн $K_{отр}$ СВЧ-

диапазона при двух частотах для образцов, расположенных на металлической подложке:

| Образец | 1 | 2 | 3 |
|---|---|---|---|
| $K_{отр}$ (%) при частоте волн 30/35 ГГц | –/95 | 69/57 | 48/46 |

Учитывая, что толщина пленок композитов составляла 200–300 мкм, можно свидетельствовать о хороших электродинамических свойствах полученных композитов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом in situ полимеризации были получены композиционные материалы на основе полипропилена и одностенных углеродных нанотрубок с различной величиной удельной поверхности и функциональности. Композиты характеризуются повышенной термостойкостью и устойчивостью к термоокислительному разложению. Показано, что окисленный полипропилен в композитах имеет более совершенную структуру, чем тот, который образуется при окислении чистого полимера. Композиты с одностенными нанотрубками имеют порог перколяции 1–2 мас. % и обладают низкими значениями коэффициента отражения электромагнитных волн СВЧ-диапазона.

Полученные полимерные композиты можно применять в качестве антистатических материалов, экранов и фильтров электромагнитного излучения соответствующего диапазона [32, 33].

Авторы выражают благодарность А.Я. Горенбергу за анализ образцов методом СЭМ и Т.М. Мединцевой за механические испытания композитов.

Работа выполнена в рамках Госзадания № 0082-2019-0004.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hu Kesong, Kulkarni Dhaval D., Choi Ikjun, Tsukruk Vladimir V.* // Progr. Polym. Sci. 2014. V. 39. P. 1934.
2. *Du J., Cheng H.M.* // Macromol. Chem. Phys. 2012. V. 213. P. 1060.
3. *Eitan L.S.* Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. New York: Schadler Rensselaer Polytechnic Institute, 2017.
4. Polymer–Carbon Nanotube Composites Preparation, Properties and Applications / Eds by Tony McNally, Petra Potschke. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2011.
5. *Alwarappan S., Kumar A.* Graphene-Based Materials: Science and Technology. Boca Raton: CRC Press, 2013.
6. *Ghorannevis Z., Kato T., Kaneko T., Hatakeyama R.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2010. V. 49. P. 02BA01.
7. *Nozaki T., Okazaki K.* // Plasma Proc. Polym. 2008. V. 5. № 4. P. 300.
8. *Глухова О.Е., Синицын Н.И., Торгашов Г.В., Терентьев О.А., Буянова З.И.* // Электромагнитные волны и электронные системы. 2007. Т. 12. № 10. С. 57.
9. *Крестинин А.В., Дремова Н.Н., Кнерельман Е.И., Блинова Л.Н., Жигалина В.Г., Киселев Н.А.* // Росс. нанотехнологии. 2015. Т. 10. № 7–8. С. 26.
10. *Nedorezova P.M., Shevchenko V.G., Shchegolikhin A.N., Tsvetkova V.I., Korolev Yu.M.* // Polymer Science A. 2004. V. 46. № 3. P. 242.
11. *Polschikov S.V., Nedorezova P.M., Klyamkina A.N., Kovalchuk A.A., Aladyshev A.M., Shchegolikhin A.N., Shevchenko V.G., Muradyan V.E.* // J. Appl. Polym. Sci. 2013. V. 127. P. 904.
12. *Spaleck W., Kuber F., Winter A., Rohrmann J., Bochmann B., Antberg M., Dolle V., Paulus E.F.* // Organometallics. 1994. V. 13. P. 954.
13. *Kaminsky W., Andreas Funck A.* // Macromol. Symp. 2007. V. 260. P. 1.
14. *Kissin Yu.V.* Isospecific Polymerization of Olefins. New York; Berlin; Heidelberg; Tokyo: Springer-Verlag, 1985.
15. *Шляпников Ю.А., Кирюшкин С.Г., Марьин А.П.* Антиокислительная стабилизация полимеров. М.: Химия, 1988.
16. *Дьяконова О.А., Каленов Д.С., Казанцев Ю.Н.* // Журн. радиоэлектроники. 2016. № 10. С. 1684.
17. *Годовский Ю.К.* Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1982.
18. *Polschikov S., Nedorezova P., Palaznik O., Klyamkina A., Shashkin D., Gorenberg A., Krasheninnikov V., Shevchenko V., Arbuzov A.* // Polym. Eng. Sci. 2018. V. 58. № 9. P. 1461.
19. *Alamo R.G., Blanco J.A., Agarwal P.K., Randall J.C.* // Macromolecules. 2003. V. 36. № 5. P. 1559.
20. *Monakhova T.V., Nedorezova P.M., Tsvetkova V.I., Shlyapnikov Y.A.* // Polymer Science B. 2004. V. 46. № 3–4. P. 113.
21. *Капачаускене Я.П., Юревичене Р.П., Шляпников Ю.А.* // Кинетика и катализ. 1967. Т. 8. № 1. С. 212.
22. *Монахова Т.В., Недорезова П.М., Богаевская Т.А., Цветкова В.И., Шляпников Ю.А.* // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. С. 2415.
23. *Margolin A.L., Monakhova T.V., Nedorezova P.M., Klyamkina A.N., Polschikov S.V.* // Polym. Degrad. Stab. 2018. V. 156. P. 59.
24. *Polschikov S.V., Nedorezova P.M., Monakhova T.V., Klyamkina A.N., Shchegolikhin A.N., Krasheninnikov V.G., Muradyan V.E., Popov A.A., Margolin A.L.* // Polymer Science B. 2013. V. 55. № 5. P. 286.
25. *Koval'chuk A.A., Shevchenko V.G., Shegolikhin A.N., Nedorezova P.M., Klyamkina A.N., Aladyshev A.M.* // Macromolecules. 2008. V. 41. P. 7536.
26. *Monakhova T.V., Nedorezova P.M., Pol'shchikov S.V., Popov A.A., Margolin A.L.* // Russ. J. Phys. Chem. 2014. V. 8. P. 874.
27. *Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л.* Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1988.
28. *Мартынов М.А., Валегжанина К.А.* // Высокомолек. соед. А. 1966. Т. 8. № 3. С. 376.
29. *Shibryaeva L.S., Shatalova O.V., Krivandin A.V., Petrov O.B., Korzh N.N., Popov A.A.* // Polymer Science A. 2003. V. 45. № 3. P. 244.
30. *Zhuk A.V., Knunyants N.N., Oshmyan V.G., Topolkaraev V.A., Berlin A.A.* // J. Mater. Sci. 1993. V. 28. № 17. P. 4995.
31. *Krause B., Potschke P., Ilin E., Predtechenskiy M.* // Polymer. 2016. V. 98. P. 45.
32. *He Qingliang, Yuan Tingting, Zhang Xi, Yan Xingru, Guo Jiang, Ding Daowei, Khan Mojammel A., Young David P., Khasanov Airat, Luo Zhiping, Liu Jiurong, Shen T.D., Liu Xinyu, Wei Suying, Guo Zhanhu* // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 24784.
33. *Chien-Lin Huang, Ching-Wen Lou, Chi-Fan Liu, Chen-Hung Huang, Xiao-Min Song, Jia-Horng Lin* // Appl. Sci. 2015. V. 5. P. 1196.

*ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б, 2021, том 63, № 2, с. 152–158*

## КОМПОЗИТЫ

*УДК 541.64:543.422.27:546.57*

# ЭПР-ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ НАНОКОМПОЗИТОВ ПРИ ТЕРМОЛИЗЕ СОЛИ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

**© 2021 г.**
**Н. И. Тихонов[a], С. С. Хуцишвили[a,*], Т. И. Вакульская[a], Н. П. Кузнецова[a], А. И. Емельянов[a], А. С. Поздняков[a]**

[a] *Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033 Россия*

**e-mail: khutsishvili_sp@yahoo.com*

Поступила в редакцию 14.06.2020 г.
После доработки 26.09.2020 г.
Принята к публикации 09.10.2020 г.

Термической обработкой полимерного комплекса на основе полиакрилонитрила без использования дополнительного восстановителя синтезированы новые нерастворимые полимерные серебросодержащие нанокомпозиты. Полученные композиты парамагнитны, обладают спиновой концентрацией порядка $10^{17}$–$10^{18}$ спин/г и средним размером наночастиц серебра 5–8 нм. Методом электронного парамагнитного резонанса проведен мониторинг синтеза наносистем во времени. Установлено, что нанокомпозит образуется в две основные стадии с восстановлением ионов серебра и дальнейшим развитием наночастиц, при этом полимерная матрица может претерпевать некоторые изменения и давать вклад в общий магнетизм полученного композита.

**DOI:** 10.31857/S2308113921010071

## ВВЕДЕНИЕ

Наноматериалы широко используют в медицине, электронике, химической промышленности, энергетике и многих других отраслях [1–4]. Полимерные нанокомпозиты, содержащие металлические наночастицы благородных металлов, в частности серебра, представляют интерес как для фундаментальных изысканий, так и для практического применения [5, 6]. Уникальные свойства нанокомпозитов, в свою очередь, тесно связаны с формированием наночастиц в полимерном материале, их супрамолекулярной самоорганизацией и стабилизирующими свойствами оригинальной матрицы [7].

Полиакрилонитрил в этом отношении является перспективным многоцелевым полимерным материалом, с присущим ему рядом практически значимых механических и термических свойств, светостойкостью и низкой теплопроводностью [8, 9]. С наночастицами серебра ПАН образует нанокомпозит, который наделен электрическими, оптическими, антибактериальными и другими весьма ценными качествами [10, 11], обладающий высокой активностью и стабильностью, низкой токсичностью и простотой приготовления [12, 13]. Важно, что свойства конечного продукта зависят не только от полимерной матрицы и свойств нанокристаллитов, но и от способа наполнения [7, 14]. Формирование наноразмерных частиц в полимерных матрицах представляет собой сложный многостадийный процесс, в связи с чем поэтапное изучение образования наносистемы, наночастиц, а также точная характеризация полученных объектов и объяснение их необычных свойств, в частности магнитных, можно назвать важными и крайне актуальными задачами. В данном случае, методы магнитного резонанса оказываются главным инструментом структурных исследований, а спектроскопия ЭПР – единственным прямым, наиболее современным и перспективным методом исследования парамагнитных частиц.

В настоящей работе синтезированы и исследованы закономерности формирования полимерных наноразмерных серебросодержащих материалов и их парамагнетизма термическим восстановлением нитрата серебра в матрице полиакрилонитрила методом ЭПР с привлечением других физико-химических методов. Такие серебросодержащие нанокомпозиты перспективны для использования в катализе, микроэлектронике, в производстве стойких антибактериальных покрытий [15–17].

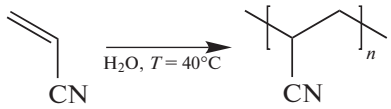
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения ПАН исходным соединением служил акрилонитрил фирмы “Aldrich” (99%, $T_{кип}$ = 77°C, $n_D^{20}$ = 1.3911). Нитрат серебра $AgNO_3$ концентрации 99.9% (“Sigma-Aldrich”) и химиче-

ски чистую азотную кислоту (37%) применяли для синтеза нанокомпозитов. Персульфат аммония и тиосульфат натрия использовали квалификации “х. ч.” Ацетон, ДМФА и этиловый спирт очищали по известным методикам [18].

*Синтез ПАН окислительно-восстановительной полимеризацией*

Гомополимеризацию акрилонитрила проводили методом окислительно-восстановительной полимеризации в колбе при перемешивании в присутствии персульфата аммония и тиосульфата натрия в воде в атмосфере аргона при 40°C в течение 1.5 ч. Выпавший порошкообразный осадок полимера отфильтровывали на воронке Бюхнера, промывали на фильтре водой до отрицательной реакции на сульфат ион и сушили в вакууме при 50°C над $P_2O_5$ до постоянной массы. Выход полимера составил 88%. Полимеризация протекала с раскрытием винильной связи мономера в соответствии со схемой:




*Синтез нанокомпозитов с наночастицами серебра в матрице ПАН*

Синтез серебросодержащего нанокомпозита осуществляли термическим способом диспергирования частиц металлического серебра в полимерной матрице ПАН путем восстановления ионов серебра из $AgNO_3$ при 250°C. Синтез серебросодержащих нанокомпозитов проводили в две стадии.

На первой стадии ПАН (0.5 г, 9.42 ммоля) растворяли в 10 мл азотной кислоты ($C$ = 37%, ρ = = 1.23 г/см$^3$) в фарфоровой чашке при перемешивании (на магнитной мешалке) в течение 6 ч при 30°C. Затем постепенно добавляли 0.05 г $AgNO_3$ (0.2943 ммоля, что соответствует 10% от массы ПАН), растворенного в 1 мл азотной кислоты. Образовывалась суспензия, которую нагревали на водяной бане при 90°C до удаления азотной кислоты и образования стеклообразного осадка светло-желтого цвета. Стеклообразный осадок полимерной соли светло-желтого цвета растирали в фарфоровой ступке с дистиллированной водой, затем путем многократной декантации промывали до получения нейтральной реакции промывных вод, далее промывали этиловым спиртом, после чего сушили в вакуумном шкафу при температуре 40°C до постоянной массы.

На второй стадии полимерный комплекс ПАН–$AgNO_3$ нагревали в термостате в атмосфере сухого воздуха при 250°C в течение 1 ч до образования порошка темно-коричневого цвета с металлическим блеском. Выход продукта составил 68%.

Состав и строение синтезированного полимера устанавливали по данным элементного анализа и ИК-спектроскопии. Элементный анализ выполняли на анализаторе “Flash EA 1112 CHNS-O/MAS 200” фирмы “Thermo Scientific”. ИК-спектры синтезированных образцов снимали на спектрометре “Vertex 70 FTIR” фирмы “Bruker” в таблетках с KBr.

Измерения ГПХ проводили на высокоэффективном гель-проникающем хроматографе “Shimadzu LC-20 Prominence”, включающем дифференциальный рефрактометрический детектор “Shimadzu RID-20A” и хроматографическую колонку “PolyPore” 7.5 × 300 мм (“Agilent”) с соответствующей предколонкой. В качестве подвижной фазы использовали ДМФА особой чистоты для высокоэффективной жидкостной хроматографии со скоростью пропускания потока 1 мл/мин. Для построения калибровочной кривой использовали набор полистирольных стандартов “Polystyrene High EasiVials” (PL2010-0201), состоящий из двенадцати образцов с $M$ = = 162–(657 × 10$^4$). Растворение образцов проводили при 80°C в течение 12 ч с применением системы пробоподготовки “Varian PL-SP 260VS”, совмещающей функции управляемого нагревания и перемешивания. Термический анализ сополимеров проводили на синхронном термическом анализаторе “STA 449 Jupiter” фирмы “Netzsch” при скорости нагревания на воздухе 10 град/мин. Масса образцов составляла 5–7 мг. Нанокомпозиты стабильны при нагревании до 320°C.

Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре “ELEXSYS E-580” фирмы “Bruker”, X-диапазон 9.7 ГГц, соблюдая следующие условия: модуляция амплитуды 1.0 Гс, модуляция частоты 100 кГц, среднее число сканирований 20, развертка поля 1000 Гс/центр поля 3200 Гс и 100 Гс/центр поля 3460 Гс, константа времени 0.02 с, время конверсии 0.06 с, микроволновая мощность 0.6325 мВт. Концентрацию парамагнитных центров рассчитывали по известному методу [19] с использованием дифенилпикрилгидразила в качестве стандарта. Температурные зависимости сигналов ЭПР изучали при медленном повышении температуры с шагом 20° непосредственно в резонаторе спектрометра в ампулах диаметром 3 мм в атмосфере воздуха.

Рентгенофазовый анализ (**РФА**) выполняли на порошковом дифрактометре “D8 ADVANCE” фирмы “Bruker” (Cu-излучение). Содержание металла в исследуемых нанокомпозитах определяли атомно-абсорбционным методом с применением спектрометра “AA-6200” фирмы “Shimadzu”.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате окислительно-восстановительной гомополимеризации акрилонитрила в вод-

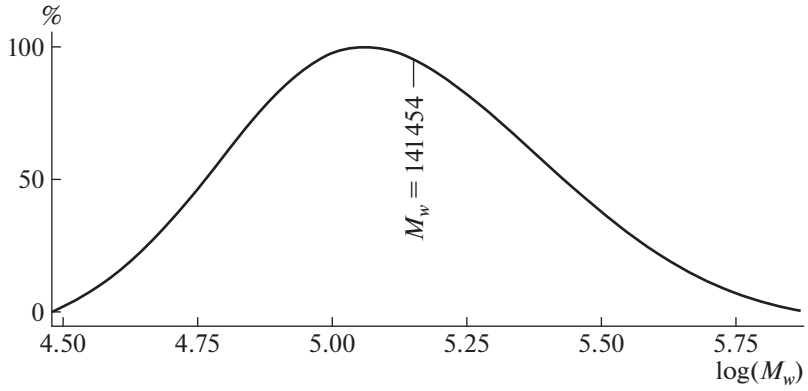



**Рис. 1.** Молекулярно-массовое распределение ПАН.

ной среде в присутствии персульфата аммония и тиосульфата натрия с выходом продукта 88% синтезирован ПАН в виде порошка белого цвета, растворимого в ДМФА, ДМСО, муравьиной и азотной кислотах. В ИК-спектрах полимера отсутствуют полосы поглощения винильных групп (1654, 3130 см$^{-1}$), наблюдаются характерные полосы акрилонитрильного фрагмента при 2934 см$^{-1}$ ($CH_2$), 2242 см$^{-1}$ (C≡N). Среднечисловая молекулярная масса синтезированного ПАН составляет 66211, средневесовая – 141454 (рис. 1). Для полученного ПАН характерно унимодальное ММР с коэффициентом полидисперсности 2.1. Наличие боковых нитрильных групп позволяет получать на их основе нанокомпозиты без применения дополнительного восстановителя, поскольку хорошо известна их способность к изомеризации с формированием лестничного полимера с конденсированными дигидропиридиновыми циклами, которые далее при окислении легко дегидрируются до пиридиновых циклов. При этом образующийся водород способен выступать эффективным восстановителем ионой формы серебра до металлического состояния.

Для синтеза нанокомпозитов в качестве прекурсора металлического серебра был использован нитрат серебра, который добавлялся в раствор полимера, растворенного в азотной кислоте. В результате наблюдалось образование полимерного комплекса [ПАН–$Ag^+$] светло-желтого цвета, выделяемого выпариванием до твердого состояния. Далее комплекс подвергался термическому воздействию при 250°C в течение 1 ч, в результате получены серебросодержащие полимерные нанокомпозиты в виде мелкодисперсного порошка темно-коричневого цвета не растворимые во всех доступных растворителях. Согласно данным атомно-абсорбционного анализа, содержание серебра в полученных нанокомпозитах составляло от 6.8 до 28.4 мас. % (содержание серебра зависит от соотношения полимер–соль серебра). По результатам ИК-спектроскопии установлено, что формирование серебросодержащих полимерных нанокомпозитов сопровождается незначительным изменением химической структуры полимерной матрицы. Такие изменения наблюдались для полос поглощения, соответствующих колебаниям нитрильных групп при 2196–2230 см$^{-1}$, полосы которых шире чем в исходном полимере (2242 см$^{-1}$), что указывает на протекание структурных превращений нитрильных блоков. Необходимо отметить, что циклизация акрилонитрильных фрагментов и последующее дегидрирование в случае чистого ПАН требует более высоких значений температуры. В нашем случае мы наблюдали эти процессы при температуре 200°C, что, вероятно, обусловлено каталитическим эффектом металлических наночастиц серебра.

Типичные рентгенограммы нанокомпозитов имеют три основных пика отражения, связанные с (111), (200) и (220) плоскостями гранецентрированной кубической решетки серебра (рис. 2). Экспериментальные значения межплоскостных расстояний ($a$ = 0.4084 нм для нанокомпозитов серебра) для кристаллической фазы хорошо согласуются со стандартным значением Ag(0) ($a$ = = 0.4086 нм). Расчетные размеры наночастиц металлов были определены по формуле Дебая–Шеррера [20]. Средний размер области когерентного рассеяния $L$ наночастиц серебра в полученных образцах варьировался в диапазоне 5–8 нм.

Исходные полимерные соли дают в спектрах ЭПР широкий сигнал с величиной $\Delta H$ от 120 до 600 Гс и $g$-фактором 2.15–2.18 (рис. 3). ЭПР-характеристики полученных комплексов на основе ПАН близки к соответствующим характеристикам для комплексов двухвалентного серебра с макроциклическими лигандами, комплексов на базе сополимеров 1-винил-1,2,4-триазола, в том числе с акрилонитрилом, и других [21–24]. Комплексы серебра в гипервалентных состояниях обычно стабильны, только когда они формируются с неокисляющимися лигандами, способными выдерживать окислительные свойства Ag(II) [25, 26]. Такие высокоокисленные состояния се-

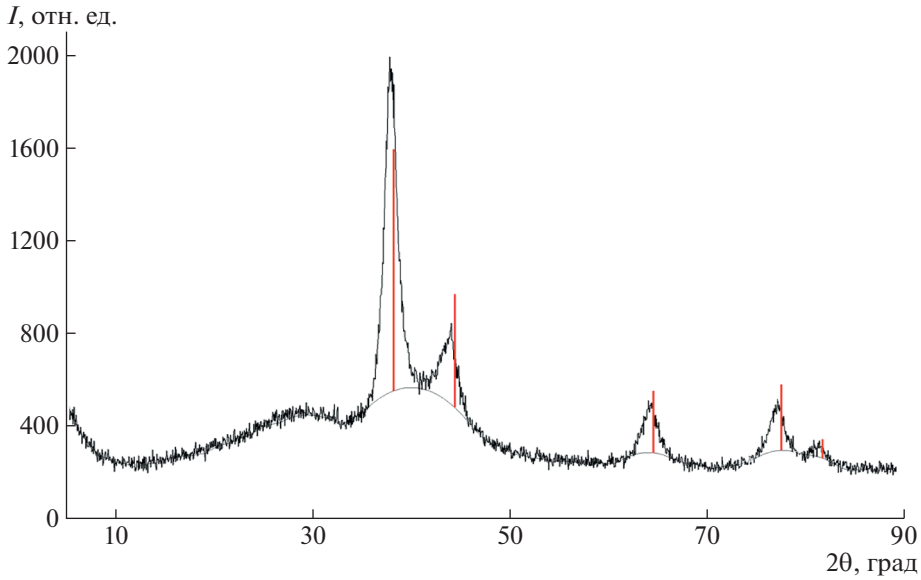



**Рис. 2.** Типичная РФА-дифрактограмма серебросодержащих нанокомпозитов на основе ПАН.

ребра возникают путем диспропорционирования Ag(I), которое приводит к формированию Ag(II)-комплексов полимерных лигандов и металлического нульвалентного серебра Ag(0) [22]: $2Ag^{+} + L \rightarrow Ag^{2+}L + Ag^{0}$.

Образование нульвалентного серебра подтверждается появлением в спектрах ЭПР в области *g*-фактора 2.005 узкого синглета с шириной 8–9 Гс (см. рис. 3). Однако этот сигнал может быть обусловлен наложением сигналов от нульвалентного серебра и полииминовых радикалов, которые могут возникать в волокнах ПАН при температурной обработке и в агрессивных условиях [27]. Для отдельных образцов этот сигнал представляет собой типичный анизотропный триплет, характерный для нитроксильных радикалов (вставка на рис. 3), который быстро исчезает в процессе синтеза нанокомпозита при достижении 250°C.

Возникновение и рост наночастиц удалось отследить мониторингом реакции восстановления комплексов непосредственно в резонаторе спектрометра ЭПР. Исследования проводились при постепенно возрастающей температуре от 20 до 250°C, далее мониторинг синтеза осуществлялся при постоянной температуре 250°C. Так, с началом подъема температуры широкий сигнал ЭПР полимерного комплекса серебра полностью исчезает (рис. 4). Когда температура достигает 250°C, в процессе синтеза наблюдается рост интенсивности узкого синглета (рис. 5) с одновременным его сужением и сдвигом *g*-фактора в слабое поле. Такая синхронность изменения параметров может быть обусловлена возникновением металлической нанофазы Ag(0) с последующим ростом наночастиц и их стабилизацией полимерной матрицей. Таким образом, формирование нанокомпозита осуществляется в несколько этапов. Как видно на рис. 6, на первом этапе в процессе синтеза наблюдается линейный рост *g*-фактора сигнала, затем его некоторое снижение через полчаса и дальнейший рост до 2.0055. При этом интенсивность узкого сигнала непрерывно растет с одновременным сужением его в течение часа почти на 1 Гс до постоянного значения. Как увеличение *g*-фактора, так и изменение ширины сигнала можно объяснить непрерывным образованием множества малых металлических частиц с их постепенным ростом до более крупных наночастиц и последующей стабилизацией в процессе прогревания. Важно, что линия становится несколько асимметричной, что также свидетельствует об образовании серебряных наночастиц. Подобное преобразование спектров ЭПР комплексов меди и серебра до типичного синглета в процессе восстановления при высоких значениях температуры отмечалось ранее в работах [21, 28].

Спектры ЭПР металлических наночастиц сильно отличаются от спектров объемных металлов и зависят от размеров частиц. Наблюдаемые узкие сигналы ЭПР в готовых нанокомпозитах описываются следующими спектральными характеристиками $\Delta H = 7.0–7.5$ Гс, $g = 2.0054–2.0055$, параметром асимметрии $A/B = 1.1$ и спиновой концентрацией $N$ порядка $10^{17}–10^{18}$ спин/г. Такие узкие линии с *g*-фактором, близким к свободному электрону $g_e$, обусловлены электронами проводимости металлов с нулевой валентностью [29, 30] и характерны для наночастиц размером 1–2 нм [21, 31–33]. Однако известно, что тройная связь –C≡N в ПАН может претерпевать внутреннюю полимеризацию при высоких значениях температуры, образуя лестничные сопряженные структуры [34]. Следует иметь в виду, что возникающие

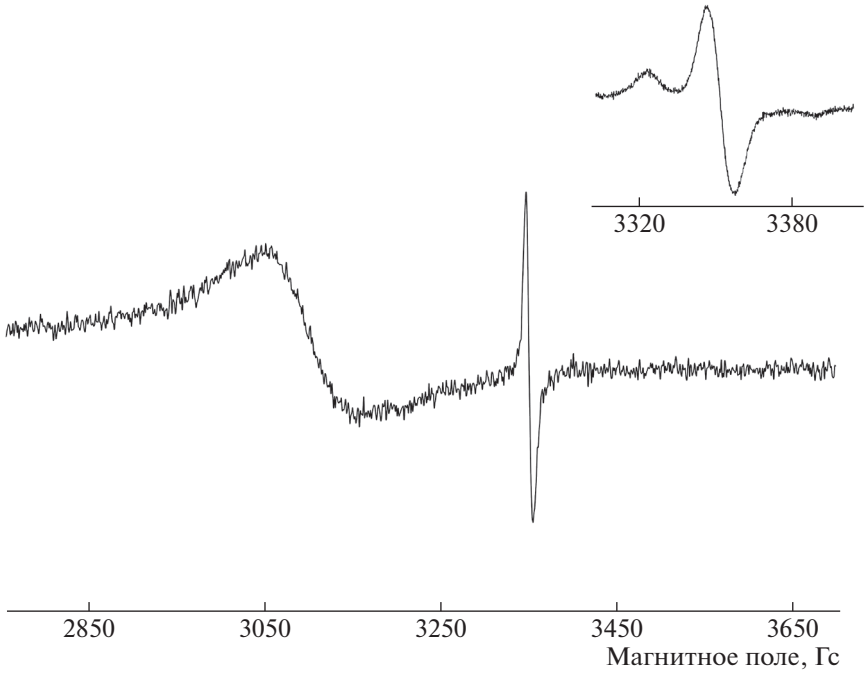



**Рис. 3.** Спектры ЭПР серебросодержащего полимерного комплекса ПАН; на вставке – слабый узкий сигнал со сверхтонкой структурой при комнатной температуре.

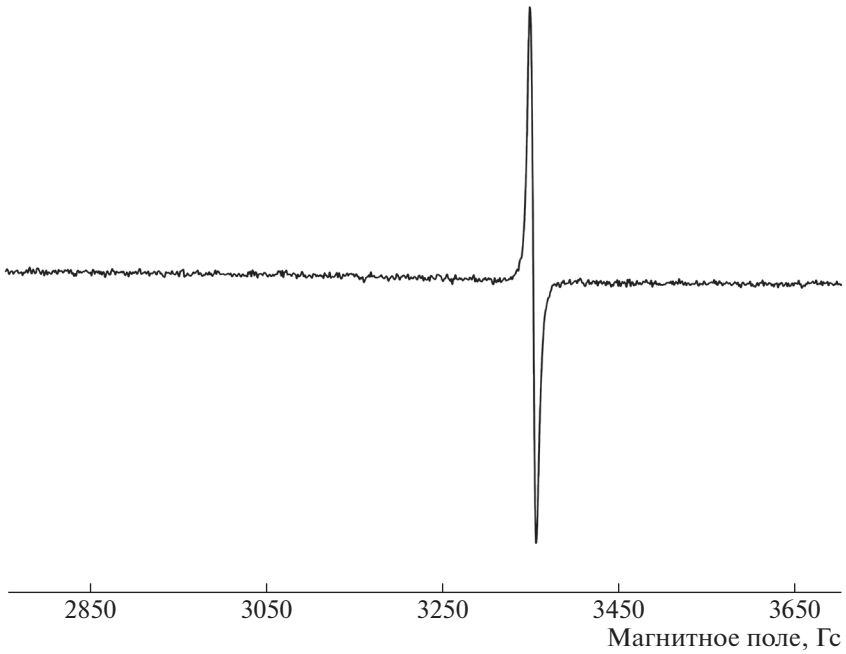



**Рис. 4.** Спектр ЭПР формирующегося серебросодержащего нанокомпозита в процессе синтеза при 200°С.

радикальные центры полисопряженных полимеров также регистрируются в диапазоне близком к $g_e$ и аналогичны сигналам ЭПР для металлических наночастиц с нулевой валентностью. Для проверки возможного появления подобных радикальных центров исходный полимер ПАН выдерживался даже в более жестких условиях (270°С в течение 2 ч), в результате чего в спектре ЭПР обнаруживается слабый симметричный синглет с $N = 10^{15}–10^{16}$ спин/г. Отсюда, в частности, следует, что в полученных нанокомпозитах узкий сигнал является суперпозицией различных по своей природе сигналов от серебряных наночастиц и возможных органических радикалов, связанных с полимерной матрицей.

В процессе мониторинга синтеза нанокомпозитов в спектрах ЭПР при 250°С, кроме того, возникает и постепенно растет новый широкий сиг-

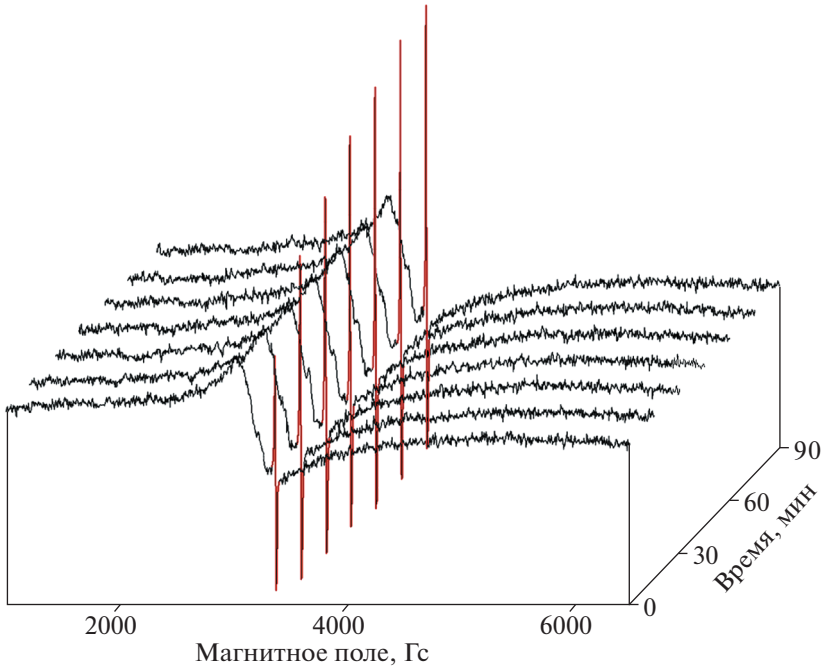



**Рис. 5.** ЭПР-мониторинг синтеза серебросодержащего нанокомпозита на основе ПАН при 250°С.

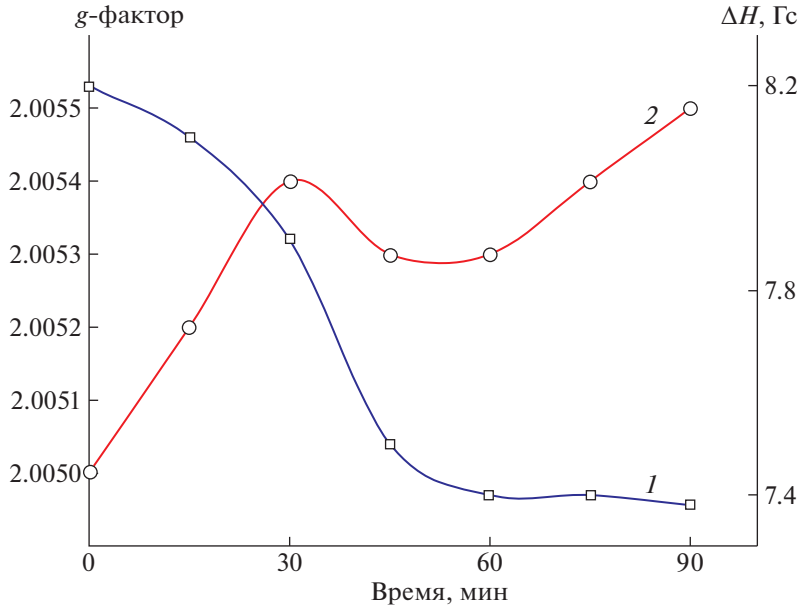



**Рис. 6.** Зависимость ширины $\Delta H$ (*1*) и *g*-фактора (*2*) узкого сигнала ЭПР от времени для формирующегося серебросодержащего нанокомпозита на основе ПАН при 250°С.

нал с *g*-фактором в области 2.13–2.16 и шириной 120–250 Гс (см. рис. 5). Такие сигналы также обусловлены электронами проводимости наночастиц серебра [35–38], которые представляют собой уже более крупные агломерированные микрокристаллиты. Для оценки размера частиц использовалась известная теория Кавабата [39], которая определяет зависимость ширины резонансной линии электронов проводимости от геометрических параметров частиц металла. Таким образом, установлено, что диаметр *d* стабилизированных наночастиц серебра 5–6 нм, что согласуется со средними значениями по данным РФА.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что ПАН способен эффективно стабилизировать наночастицы серебра довольно узкой дисперсии со средним размером 5–8 нм. В ходе синтеза различаются две основные фазы –

восстановление ионов серебра на ранней стадии и далее возникновение нанофазы и агломерации наночастиц. Полученные нанокомпозиты парамагнитны и обладают спиновой концентрацией $N$ порядка $10^{17}-10^{18}$ спин/г, а рассчитанные из спектральных характеристик средние размеры частиц 5–6 нм. Таким образом, координированные ионы серебра формируются в виде ЭПР-активных наночастиц в процессе восстановления. Как отмечалось выше, сам ПАН способен претерпевать некоторые изменения при температурной обработке и давать вклад в общий магнетизм нанокомпозита. Волокна ПАН, обогащенные наночастицами серебра, обладают уникальными оптическими и каталитическими свойствами, используются в создании функциональных материалов нового поколения для микро- и наноэлектроники, находят применение в аэрокосмической и фармацевтической промышленности.

Работа выполнена с использованием оборудования Байкальского аналитического центра коллективного пользования в Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lehner R., Wang X., Marsch S., Hunziker P.* // Nanomedicine: NBM. 2013. V. 9. P. 742.
2. *Khutsishvili S.S., Lesnichaya M.V., Vakul'skaya T.I., Dolmaa G., Aleksandrova G.P., Rakevich A.L., Sukhov B.G.* // Spectrosc. Lett. 2018. V. 51. P. 169.
3. *Suresh S.* // Nanosci. Nanotechnol. 2013. V. 3. P. 62.
4. *Zhu Y., Stubbs L.P., Ho F., Liu R., Ship C.P., Maguire J.A., Hosmane N.S.* // Chem. Cat. Chem. 2010. V. 2. P. 365.
5. *Chaturvedia S., Davea P.N., Shah N.K.* // J. Saudi Chem. Soc. 2012. V. 16. P. 307.
6. *Landau U., Anselm K.* Bactericidal and Oligodynamic Action of Silver and Copper in Hygien, Medicine and Water Treatment. Stevenage: Finishing Publ. Ltd, 2007.
7. *Rozenberg B.A., Tenne R.* // Prog. Polym. Sci. 2008. V. 33. P. 40.
8. *Kausar A.* // J. Plast. Film Sheeting. 2019. V. 35. P. 295.
9. *Yusupov K., Khovaylo V., Muratov D., Kozhitov L., Arkhipov D., Pryadun V., Vasiliev A.* // J. Electron. Mater. 2016. V. 45. P. 3440.
10. *Kumar S.K., Jouault N., Benicewicz B., Neely T.* // Macromolecules. 2013. V. 46. P. 3199.
11. *Folarin O.M., Sadiku E.R., Maity A.* // Int. J. Phys. Sci. 2011. V. 6. P. 4869.
12. *Liao G., Fang J., Li Q., Li S., Xu Z., Fang B.* // Nanoscale. 2019. V. 11. P. 7062.
13. *Selvam A.K., Nallathambi G.* // Fibers Polym. 2015. V. 16. P. 1327.
14. *Gubin S.P., Koksharov Y.A., Khomutov G.B., Yurkov G.Y.* // Russ. Chem. Rev. 2005. V. 74. P. 489.
15. *Liu Y., Jiang G., Li L., Chen H., Huang Q., Jiang T., Du X.* // MRS Communications. 2015. V. 6. P. 31.
16. *Karbownik I., Rybicki T., Karpińska A.A., Teterycz H.* // Mater. Sci. Pol. 2016. V. 34. P. 564.
17. *Rujitanaroj P.-O., Pimpha N., Supaphol P.* // J. Appl. Polym. Sci. 2010. V. 116. P. 1967.
18. Organikum / Eds. by *H.G.O. Becker, W. Berger, G. Domschke, E. Fanghänel, J. Faust, M. Fischer, F. Gentz, K. Gewald, R. Gluch, R. Mayer, K. Müller, D. Pavel, H. Schmidt, K. Scholberg, K. Schwetlick, E. Seiler, G. Zeppenfield*. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1986.
19. *Poole C.P.* Electron Spin Resonance: a Comprehensive Treatise on Experimental Techniques. Dover: Dover Publ., 1997.
20. *Barret C.A., Massalsky T.B.* Structure of Metals. New York: McGraw-Hill, 1966.
21. *Khutsishvili S.S., Vakul'skaya T.I., Kuznetsova N.P., Ermakova T.G., Pozdnyakov A.S., Prozorova G.F.* // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 19338.
22. *Ali M., Shames A.I., Gangopadhyay S., Saha B., Meyerstein D.* // Transition Metal. Chem. 2004. V. 29. P. 463.
23. *McMilan J.A., Smaler B.* // J. Chem. Phys. 1961. V. 35. P. 1698.
24. *Tikhonov N.I., Khutsishvili S.S., Larina L.I., Pozdnyakov A.S., Emel'yanov A.I., Prozorova G.F., Vashchenko A.V., Vakul'skaya T.I.* // J. Mol. Struct. 2019. V. 1180. P. 272.
25. *Po H.N.* // Coord. Chem. Rev. 1976. V. 20. P. 171.
26. *Murtha O.P., Walton R.A.* // Inorg. Chem. 1973. V. 12. P. 1278.
27. *Liu W., Wang M., Xing Z., Wu G.* // Radiat. Phys. Chem. 2012. V. 81. P. 835.
28. *Xue H., Bhowmik P., Schlick S.* // Macromolecules. 1993. V. 26. P. 3340.
29. *Moon H.R., Kim J.H., Suh M.P.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. V. 44. P. 1261.
30. *Khutsishvili S.S., Vakul'skaya T.I., Aleksandrova G.P., Sukhov B.G.* // J. Cluster Sci. 2017. V. 28. P. 3067.
31. *Timoshenko V.A., Shabatina T.I., Morozov Yu.N., Sergeev G.B.* // J. Struct. Chem. 2006. V. 47. P. 145.
32. *Michalik J., Yamada H., Brown D.R., Kevan L.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 4213.
33. *Eichelbaum M., Rademann K., Hoell A., Tatchev D.M., Weigel W., Stoser R., Pacchioni G.* // Nanotechnology. 2008. V. 19. P. 135701.
34. *Varshavskii V.Ya.* // Fibre Chem. 1993. V. 25. P. 442.
35. *Blatter F., Blazey K.W.* // Z. Phys. D: At. Mol. Clusters. 1991. V. 18. P. 427.
36. *Ganenko T.V., Tantsyrev A.P., Sapozhnikov A.N., Khutsishvili S.S., Vakul'skaya T.I., Fadeeva T.V., Sukhov B.G., Trofimov B.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2015. V. 85. P. 477.
37. *Qu Z., Roduner E.* // Asia-Pacific J. Chem. Eng. 2009. V. 4. P. 602.
38. *Lesnichaya M.V., Sukhov B.G., Aleksandrova G.P., Gasilova E.R., Vakul'skaya T.I., Khutsishvili S.S., Sapozhnikov A.N., Klimenkov I.V., Trofimov B.A.* // Carbohydr. Polym. 2017. V. 175. P. 18.
39. *Kawabata A.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1970. V. 29. P. 902.

*ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б, 2021, том 63, № 2, с. 159–160*

## ПЕРСОНАЛИЯ

# ИГОРЬ ИВАНОВИЧ ПЕРЕПЕЧКО
## (к 90-летию со дня рождения)

**DOI:** 10.31857/S2308113921020121

В марте 2021 года исполнилось 90 лет доктору физико-математических наук, профессору Игорю Ивановичу Перепечко, заслуженному деятелю науки Российской Федерации, крупному специалисту в области молекулярной акустики и физики полимеров.

В 1964–1975 гг. в период работы в Научно-исследовательском институте пластических масс (Москва) Игорь Иванович и его сотрудники создали уникальные экспериментальные установки для изучения акустических свойств полимеров, металлов и высокотемпературных сверхпроводников в диапазоне частот от 0.1 Гц до 20.0 МГц и интервале температуры от 4.2 до 600 К. С помощью этого оборудования был создан фундамент акустической спектроскопии полимеров. В монографии “Акустические методы исследования полимеров” (М.: Химия, 1973) изложена феноменологическая теория их вязкоупругого поведения, раскрыта роль межмолекулярного взаимодействия и молекулярной подвижности в эффектах пластификации, ориентации, кристаллизации, сшивания в различных физических состояниях аморфных, частично-кристаллических и сетчатых полимеров.

Плодотворный этап научной активности И.И. Перепечко в Московском автомеханическом институте (1977–1999 гг.) ознаменовался уникальными ультраакустическими исследованиями влияния химического строения и структуры на релаксационные процессы в полимерах при сверхнизких значениях температуры. Им и его сотрудниками была раскрыта сущность квантово-механического туннелирования метильных групп, обоснован механизм фонон-фононного взаимодействия, проанализирована взаимосвязь дисперсии скорости звука и низкотемпературных переходов в линейных кристаллических полимерах, показана возможность определения теплофизических характеристик полимеров из акустических измерений при температуре жидкого гелия. Результаты этих исследований систематизированы в монографии “Свойства полимеров при низких температурах” (М.: Химия, 1977).

Фундаментальная идея о взаимосвязи химического строения, структуры и физических свойств полимеров явилась основой известной монографии И.И. Перепечко “Введение в физику полимеров” (М.: Химия, 1978). Сочетание идей и методов молекулярной физики, термодинамики, статистической физики и физики твердого тела позволило понять поведение полимеров в различных физических состояниях, установить взаимосвязь их тепловых, электрических, вязкоупругих свойств, показать влияние релаксационных процессов на прочностные свойства.

Акустическая спектроскопия, созданная Игорем Ивановичем, оказалась плодотворной для новых широкомасштабных исследований старения полимеров и полимерных композиционных материалов в термоокислительных и биологически активных средах, в воде и агрессивных жидкостях, в открытых климатических условиях и космическом пространстве.

Многие годы И.И. Перепечко был одним из активных авторов журнала “Высокомолекулярные соединения”, а его фундаментальные разработки актуальны и для современного этапа развития физики полимеров. Ученики и последователи

Игоря Ивановича широко используют развитые им принципы акустической спектроскопии полимеров для изучения биополимеров, аморфных металлов, дисперсно упрочненных пластиков, природных и синтетических волокон, волокнистых композиционных материалов, резин и герметиков, древесины и растительных полимеров, для развития методов акустической эмиссии, динамической механической спектрометрии, неразрушающего контроля.

Редколлегия журнала и ученики профессора И.И. Перепечко рады поздравить юбиляра и выразить признательность за его неоценимый вклад в развитие отечественной физики и молекулярной акустики полимеров.